

(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 800 657 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung
25.11.1998 Patentblatt 1998/48

(51) Int Cl⁶ **C08F 2/50, C08F 290/04,
G02B 1/04, G03F 7/031**

(21) Anmeldenummer **95940936.8**

(86) Internationale Anmeldenummer
PCT/CH95/00309

(22) Anmeldetag **27.12.1995**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 96/21167 (11.07.1996 Gazette 1996/31)

(54) POLYMERE AUF DER GRUNDLAGE VON BLOCKCOPOLYMEREN

POLYMERS BASED ON BLOCK COPOLYMERS

POLYMERES A BASE DE COPOLYMERES SEQUENCES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT
SE**

(30) Priorität **30.12.1994 CH 3967/94
30.12.1994 CH 3968/94**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung
15.10.1997 Patentblatt 1997/42

(73) Patentinhaber: **Novartis AG
4058 Basel (CH)**

(72) Erfinder:
• **CHABRECEK, Peter**
Clayton Vic 3169 (AU)
• **LOHMANN, Dieter**
CH-4142 Münchenstein (CH)
• **DIETLIKER, Kurt**
CH-1700 Fribourg (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 281 941 EP-A- 0 302 831
EP-A- 0 632 329**

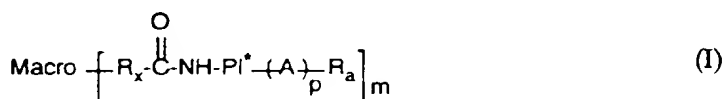
EP 0 800 657 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen)

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Polymere auf der Grundlage von segmentierten Copolymeren, z.B. Blockcopolymeren, die sich insbesondere für die Herstellung von Formkörpern eignen; ferner Formkörper enthaltend derartige Polymere; ferner die Verwendung der Polymere zur Herstellung von Formkörpern und Verfahren zur Herstellung der Polymere und der Formkörper. Bevorzugte Formkörper sind ophthalmische Linsen, insbesondere Kontaktlinsen. Die Polymere zeichnen sich unter anderem dadurch gegenüber bekannten Polymeren aus, dass sie Reste von Photoinitiatoren an den Trennstellen der Blöcke eingebaut enthalten. Die Kopplung der Blöcke erfolgt in einer photochemischen Reaktion, die eine weitgehende Kontrolle der Segmentlänge der aufwachsenden terminalen oder pendenten Polymerblöcke gestattet. Unter einem segmentierten Copolymer werden erfindungsgemäss Blockcopolymere, Pfropfcopolymere, insbesondere Kammcopolymere oder Sternkopolymere verstanden.

Die erfindungsgemässen segmentierten Copolymere weisen die generelle Formel I auf



worin Macro für einen m-wertigen Rest eines Makromeren steht, von dem die Anzahl von m Gruppen $\text{R}_x\text{-H}$ entfernt ist

R_x unabhängig voneinander für eine Bindung $-\text{O}-$, $-\text{NR}_N-$ oder $-\text{S}-$ steht, worin R_N für Wasserstoff oder Niederalkyl steht,

PI^* für einen zweiwertigen Rest eines Photoinitiators steht

A für einen bivalenten, substituierten 1,2-Ethylenrest steht, der sich von einem copolymerisierbaren Vinylmonomer dadurch ableitet, dass die Vinyl-Doppelbindung durch eine Einfachbindung ersetzt ist,

jedes R_a unabhängig voneinander für eine einwertige Gruppe steht, die geeignet ist, als Kettenabbrecher einer Polymerisation zu dienen,

p unabhängig von m für eine ganze Zahl von 3 bis 500 steht und

m für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht.

Die erfindungsgemässen segmentierten Copolymere der Formel I lassen sich aus den folgenden Bestandteilen aufbauen

ein Makromer der Formel A:

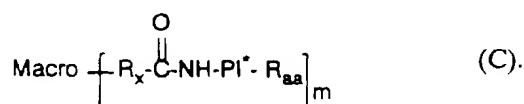


worin Macro, R_x und m wie vorstehend definiert sind aber R_x von einer Bindung verschieden ist, zum zweiten um einen Photoinitiator der Formel B:



worin PI^* wie vorstehend definiert ist und R_{aa} für den Teil eines Photoinitiators steht, der bei einer Aufspaltung des Photoinitiators das weniger reaktive Radikal bildet, zum dritten um ein Vinylmonomer, das als Bestandteil "A" in das segmentierte Copolymer eingebaut wird, worin A wie vorstehend definiert ist.

Das erfindungsgemäss geeignete Makromer der Formel A weist eine Anzahl von m Gruppen $-\text{R}_x\text{H}$ auf, bei denen es sich um Hydroxygruppen (auch um solche, die Bestandteil einer Carboxylgruppe $-\text{COOH}$ sind), Aminogruppen oder Niederalkylaminogruppen (auch um solche, die Bestandteil einer Amidgruppe $-\text{CONR}_N$ sind) oder Mercaptogruppen handelt. Diese Gruppen sind mit der Isocyanatgruppe des Photoinitiators der Formel B coreaktiv. Ein Makromer der Formel A wird geeigneterweise mit m Mo äquivalenten des Photoinitiators der Formel B umgesetzt zu einem Makromer der Formel (C)



Das so gebildete Makromer der Formel C, das m Photoinitiatoren der Formel B über eine Brücke -O-CO-NH-
-CO-NH-, -NR_N-CO-NH-, -CO-NR_N-CO-NH- oder -S-CO-NH- gebunden enthält, wird in einem weiteren Schritt mit p
Molaquivalenten eines Vinylmonomeren umgesetzt, das als Bestandteil "A" in das Copolymer der Formel I eingebaut
wird. Der Kettenabbruch erfolgt beispielsweise durch das weniger reaktive Radikal des Photoinitiators R_{aa} der Formel
B oder durch andere geeignete Kettenabbrecher, die unter den Reaktionsbedingungen im Reaktionsgemisch vorliegen,
wie z. B. H-Radikale oder OH-Radikale oder aus Lösungsmittel gebildete Radikale. Die Variable R_a ist bevorzugt der
Bestandteil R_{aa} des Photoinitiators der Formel B.

Die Bedeutung "Bindung" für R_x ist nur für den Fall relevant, dass eine Gruppe OH im Makromer als Bestandteil
einer COOH-Gruppe vorliegt. Eine COOH-Gruppe reagiert mit einer Isocyanat-Gruppe unter Abspaltung von CO₂ und
unter Ausbildung einer Bindung "-CO-NH-". Nur in diesem Fall bedeutet R_x eine Bindung im Reaktionsprodukt, nicht
jedoch in einem Ausgangsprodukt enthaltend die Gruppe "R_x-H".

Der Index p steht vorzugsweise für eine Zahl von 5 bis 200, insbesondere für eine Zahl von 10 bis 100.

Der Index m steht vorzugsweise für eine Zahl von 2 bis 15. Ganz besonders bevorzugt steht der Index m für eine
Zahl von 2 bis 5.

Die Gruppen, von denen, je nach Bedeutung des Index m, 1 bis 100 an das Makromer der Formel A gebunden
sind, sind entweder endständig oder pendent oder endständig und pendent.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat das Makromer der Formel A zwei endständige Gruppen
R_xH. Ein hieraus gebildetes erfindungsgemässes segmentiertes Copolymer der Formel I bzw. ein Blockcopolymer der
Formel I ist ebenfalls besonders bevorzugt und wird in dieser Erfindung als Triblockcopolymer bezeichnet. Der zentrale
Block wird durch das Makromer gebildet, an das zwei Photoinitiatoren gebunden sind, die beiden terminalen Blöcke
werden im wesentlichen durch den bivalenten Rest A gebildet.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform weist das Makromer der Formel A nur pendente Gruppen R_xH
auf. Ein hieraus gebildetes erfindungsgemässes segmentiertes Copolymer der Formel I bzw. ein Pfropfcopolymer der
Formel I ist ebenfalls bevorzugt und wird in dieser Erfindung als Kammpolymer bezeichnet. Der Rücken oder Steg des
Kammes wird durch das Makromer gebildet, an das mehrere Photoinitiatoren pendent gebunden sind, die Zinken oder
Zähne des Kammes werden im wesentlichen durch die bivalenten Reste A gebildet, die über den Rest des Photoini-
tiators gebunden sind.

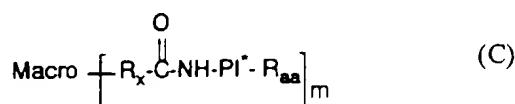
In einer anderen bevorzugten Ausführungsform weist ein cyclisches Makromer der Formel A pendente Gruppen
R_xH auf. Ein hieraus gebildetes erfindungsgemässes segmentiertes Copolymer der Formel I bzw. ein Pfropfcopolymer
der Formel I ist ebenfalls bevorzugt und wird in dieser Erfindung als Stempolymer bezeichnet. Der Mittelpunkt des
Sternes wird durch das Makromer gebildet, an das mehrere Photoinitiatoren pendent gebunden sind, die Strahlen des
Sternes werden im wesentlichen durch die bivalenten Reste A gebildet, die über den Rest des Photoinitiators gebunden
sind.

Es ist bedeutsam, dass alle erfindungsgemässen Copolymere der Formel I und die hieraus erhältlichen vernetzten
Polymere sich in ihren Eigenschaften in überraschender Weise von herkömmlichen Copolymeren und Polymeren un-
terscheiden. Dies gilt zum einen deshalb, weil sich die Kettenlänge der Vinylmonomere (siehe -(A)_p- in Formel I) er-
findungsgemäss weitgehend kontrollieren lässt. Ferner sind die Copolymere der Formel I überraschenderweise frei
oder zumindestens im wesentlichen frei von den Homopolymeren des jeweils verwendeten Vinylmonomeren, wie sie
mit anderen in der Literatur beschriebenen radikalischen Makroinitiatoren häufig gebildet werden. Diese vorteilhaften
Eigenschaften werden im Zuge der Herstellung der erfindungsgemässen Polymere auf diese übertragen.

So lassen sich die erfindungsgemässen segmentierten Copolymere gezielt zu Folgeprodukten umsetzen bzw.
weiterverarbeiten. Insbesondere hervorzuheben ist der Umstand, dass die unvernetzten Copolymere der Formel I sich
auf einfache Weise in vernetzte Polymere einbauen lassen, z. B. dadurch, dass die Umsetzung einer Verbindung der
Formel C mit dem jeweiligen Vinylmonomeren in Gegenwart eines Vernetzers durchgeführt wird. Zusätzlich zu einer
derartigen Vernetzung, oder alternativ dazu, können erfindungsgemässe Copolymere der Formel I modifiziert werden,
wenn sie im Teil -(A)_p- gemäss Formel I reaktive Gruppen aufweisen.

Bei den erfindungsgemässen vernetzten Polymeren handelt es sich daher um die Polymerisationsprodukte eines
polymerisationsfähigen Gemisches, das die folgenden Bestandteile enthält:

a) ein Makromer der Formel C



worin Macro für einen m-wertigen Rest eines Makromeren steht, von dem die Anzahl von m Gruppen R_x -H entfernt ist.

R_x unabhängig voneinander für eine Bindung, -O-, -NR_N- oder -S- steht, worin R_N für Wasserstoff oder Niederalkyl steht

PI* für einen zweiwertigen Rest eines Photoinitiators steht.

R_{aa} für den Teil eines Photoinitiators steht, der bei einer Aufspaltung des Photoinitiators das weniger reaktive Radikal bildet und

m für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht

b) ein copolymerisierbares Vinylmonomer und

c) einen Vernetzer

Weiter handelt es sich bei den erfindungsgemässen Polymeren um die Polymerisationsprodukte, die dadurch erhalten werden, dass man die vorstehend genannten Komponenten a), b) und c) auf an sich bekannte Weise, und insbesondere wie im einzelnen nachstehend beschrieben, miteinander umsetzt.

Ein Makromer der Formel C wird vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 90 Gewichtsprozent eingesetzt, insbesondere von 20 bis 80 Gewichtsprozent, ein copolymerisierbares Vinylmonomer wird ebenfalls vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 90 Gewichtsprozent, insbesondere von 20 bis 50 Gewichtsprozent, eingesetzt, wobei sich diese Gewichtsprozentangaben auf die Mengen der Komponenten relativ zueinander beziehen. Ein Vernetzer wird vorzugsweise in einer Menge von bis zu 25 Gewichtsprozent, insbesondere in einer Menge von bis zu 12,5 Gewichtsprozent eingesetzt, bezogen auf die Summe der Komponenten a) und b). Diese bevorzugte Gewichtsprozentangabe gilt auch für Vernetzeranteile, die durch nachträgliche Modifizierung eines copolymerisierten Vinylmonomeren erhalten werden.

Bei einem Vernetzer, wie vorstehend als Komponente c) erwähnt, kann es sich um einen typischen copolymerisierbaren oligovinylischen Vernetzer handeln, wie im Stand der Technik bekannt, der dem polymerisationsfähigen Gemisch zugesetzt wird, bevor die Polymerisation zur Herstellung der erfindungsgemässen Polymeren ausgelöst wird.

Alternativ dazu kann es sich bei dem Vernetzer um eine oligofunktionelle Verbindung handeln, die mit im Teil -(A)_p- enthaltenen reaktiven Gruppen coreaktiv ist. Unter einer reaktiven Gruppe im -(A)_p- Teil wird beispielsweise die OH-Gruppe verstanden, eine hiermit coreaktive Gruppe einer oligofunktionellen Verbindung ist beispielsweise die Isocyanatgruppe, die Carboxylgruppe, auch als Anhydrid, die Epoxygruppe. Geeignete oligofunktionelle Verbindungen sind daher z.B. Diisocyanate, Triisocyanate, Dianhydride, Dicarbonsäuren oder Diepoxide. Eine andere reaktive Gruppe im -(A)_p- Teil ist beispielsweise die COOH-Gruppe, hiermit coreaktive Gruppen sind z.B. die Aminogruppe oder die Hydroxygruppe. Geeignete oligofunktionelle Verbindungen sind daher in diesem Fall z.B. Diamine, Diöle oder Aminoalkohole. Weitere Beispiele sind dem Fachmann bekannt.

Eine weitere Möglichkeit zur Vernetzung besteht darin, reaktive Gruppen im -(A)_p- Teil dahingehend zu modifizieren, dass sie in vernetzbare Gruppen übergeführt werden. Beispiele für derartige Modifizierungen werden nachstehend gegeben.

Bei derartigen reaktiven Gruppen kann es sich beispielsweise um Hydroxygruppen handeln, die von einem Vinylmonomer wie einem Hydroxyniederalkyl(meth)acrylat, beispielsweise 2-Hydroxyethylmethacrylat oder 3-Hydroxypropylmethacrylat, oder von Polyvinylalkohol, stammen, die nachträglich mit einem Vinylisocyanat, wie beispielsweise 2-Isocyanatoethylmethacrylat, umgesetzt werden. Die C-C-Doppelbindungen eines Vinylisocyanates, die auf die so beschriebene Weise eingebaut wurden, gestatten eine Vernetzung zu einem erfindungsgemässen Polymeren und / oder die Copolymerisation mit weiteren Vinylmonomeren oder Divinylmonomeren.

Bei derartigen reaktiven Gruppen kann es sich beispielsweise um Isocyanatgruppen, Carboxylgruppen oder Epoxygruppen handeln, die von einem Vinylisocyanat, einer Vinylcarbonsäure oder einer Vinylepoxyverbindung stammen, wie beispielsweise von 2-Isocyanatoethylmethacrylat, (Meth)acrylsäure oder Glycidyl(meth)acrylat, die nachträglich mit einem Hydroxyniederalkyl(meth)acrylat, beispielsweise 2-Hydroxyethylmethacrylat oder 3-Hydroxypropylmethacrylat, umgesetzt werden. Die C-C-Doppelbindungen eines Hydroxyniederalkyl(meth)acrylats, die auf die so beschriebene Weise eingebaut wurden, gestatten eine Vernetzung zu einem erfindungsgemässen Polymeren und / oder die Copolymerisation mit weiteren Vinylmonomeren oder Divinylmonomeren.

Vor- und nachstehend steht eine Formulierung "(meth)acrylat" abkürzend für "methacrylat oder acrylat".

Alle die vorstehend genannten Eigenschaften machen die erfindungsgemassen Polymere geeignet für eine Fülle von Einsatzzwecken als Formkörper verschiedener Art, wie als biomedizinische Materialien, z.B. Implantate, ophthalmische Linsen, insbesondere künstliche Hornhaut, intraokulare Linsen oder ganz besonders bevorzugt Kontaktlinsen oder als medizinische Instrumente, Geräte, Membranen, Drug-Delivery Systeme oder als Beschichtungen auf anorganischen oder organischen Materialien. Darüberhinaus sind auch die unvernetzten segmentierten Copolymere der Formel I nicht nur als Ausgangsmaterialien für die erfindungsgemassen Polymere, sondern auch hervorragend als Coating-Materialien geeignet. Mit hydrophilen Komponenten "A" entstehen amphiphile Block-, Kamm- oder Sternpolymere, die oberflächenaktive Eigenschaften besitzen und z.B. als Emulgatoren geeignet sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher Copolymere der Formel I in unvernetzter Form, besonders bevorzugt als Triblockcopolymer, als Kammpolymer oder als Sternpolymer. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner vernetzte Polymere wie vorstehend definiert enthaltend die genannten Komponenten als wesentliche oder einzige Komponenten. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Pfropfcopolymere auf der Grundlage von Copolymeren der Formel I, die dadurch modifiziert sind, dass auf im $(-A_p-)$ -Teil enthaltene oder dort über reaktive Gruppen eingeführte Vinylgruppen ein Vinylmonomer oder mehrere Vinylmonomere aufgepfropft sind. Die Erfindung betrifft ferner Formkörper, insbesondere Kontaktlinsen aus den genannten Copolymeren, Polymeren oder Pfropfcopolymeren. Die Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Herstellung der genannten Copolymere, Polymeren oder Pfropfcopolymeren unter Verwendung der beschriebenen Ausgangsstoffe und der nachstehenden Verfahrensbedingungen. Die Erfindung betrifft ferner die Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Kontaktlinsen, aus den genannten Copolymeren, Polymeren oder Pfropfcopolymeren sowie die Verwendung der genannten Copolymere, Polymeren oder Pfropfcopolymeren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Kontaktlinsen.

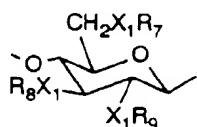
Bei den Makromeren der Formel A handelt es sich bevorzugt um Oligomere oder Polymere mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 10000 Dalton, und sie enthalten bevorzugt mindestens 3, bevorzugter 3 bis 50 und besonders bevorzugt 5 bis 20 Struktureinheiten. Der Übergang zwischen Oligomeren und Polymeren ist bekannterweise fließend und nicht genau abzugrenzen. Die Polymeren können 50 bis 10000, bevorzugter 50 bis 5000 Struktureinheiten enthalten und ein mittleres Molekulargewicht von 10000 bis 2000000, bevorzugt 10000 bis 500000 aufweisen. Die Oligomeren und Polymeren können auch bis zu 95 Mol-%, bevorzugter 5 bis 90 Mol-% comonomere Struktureinheiten ohne H-aktive Gruppen (dieser Terminus ist hier gleichbedeutend mit " R_xH -Gruppen", die wie vorstehend definiert sind, mit der Massgabe, dass R_x in diesem Fall von einer Bindung verschieden ist) enthalten, bezogen auf das Polymer.

Bei den Oligomeren und Polymeren mit H-aktiven Gruppen kann es sich um natürliche oder synthetische Oligomere oder Polymere handeln.

Natürliche Oligomere und Polymere sind zum Beispiel Oligo- und Polysaccharide oder deren Derivate, Peptide, Proteine, Glycoproteine, Enzyme und Wachstumsfaktoren. Einige Beispiele sind Cyclodextrine, Stärke, Hyaluronsäure, deacetylierte Hyaluronsäure, Chitosan, Trehalose, Cellobiose, Maltotriose, Maltohexaose, Chitohexaose, Agarose, Chitin, Amylose, Glucane, Heparin, Xylan, Pectin, Galactan, poly-Galactosamin, Glycosaminoglycane, Dextran, aminiertes Dextran, Cellulose, Hydroxyalkylcellulosen, Carboxyalkylcellulosen, Heparin, Fucoidan, Chondroitinsulfat, sulfatierte Polysaccharide, Mucopolysaccharide, Gelatine, Casein, Seidenfibroin, Zein, Collagen, Albumin, Globulin, Bilirubin, Ovalbumin, Keratin, Fibronectin und Vitronectin, Pepsin, Trypsin und Lysozym.

Bei den synthetischen Oligomeren und Polymeren kann es sich um die Gruppen $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$ oder $-NHR_N$ enthaltende Substanzen handeln, wobei R_N Niederalkyl, bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet. Es kann sich zum Beispiel um verseifte Polymerisate von Vinylestern oder -ethern (Polyvinylalkohol), hydroxylierte Polydiolefine wie z.B. Polybutadien, Polyisopren oder Chloropren, Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure sowie Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide oder Polymethacrylamide mit Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylresten in der Estergruppe oder Amidgruppe, Polysiloxane mit Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylgruppen, Polyether aus Epoxiden oder Glycidylverbindungen und Diolen, Polyvinylphenole oder Copolymere von Vinylphenol und olefinischen Comonomeren, sowie Copolymerisate von mindestens einem Monomer aus der Gruppe Vinylalkohol, Vinylpyrrolidon, Acrylsäure, Methacrylsäure, oder Hydroxyalkyl oder Aminoalkyl enthaltenden Acrylaten, Methacrylaten, oder Acrylamid oder Methacrylamid, oder hydroxylierten Diolefinen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren wie z.B. Acrylnitril, Olefinen, Diolefinen, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Styrol, α -Methylstyrol, Vinylethern und Vinylestern, oder um Polyoxaalkylene mit endständigen OH- oder Aminoalkyloxygruppen handeln.

Bevorzugte Oligomere und Polymere sind zum Beispiel Cyclodextrine mit insgesamt 6 bis 8 einen Ring bildenden Glucosestruktureinheiten oder Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylderivaten oder Glucose- oder Maltose-substituierten Derivaten, wovon mindestens eine Struktureinheit der Formel (V) entspricht.

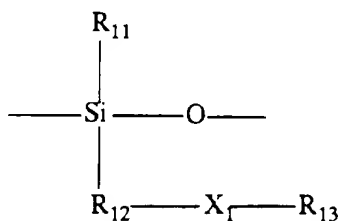


(V),

worin R₇, R₈ und R₉ unabhängig voneinander H, C₁-C₄-Alkyl, besonders Methyl, C₂-C₆-Acyl, besonders Acetyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, besonders Hydroxymethyl oder 2-Hydroxyethyl-1-yl, C₂-C₁₀-Aminoalkyl und besonders C₂-C₄-Aminoalkyl, zum Beispiel 2-Aminoethyl-1-yl oder 3-Aminoprop-1-yl oder 4-Aminobut-1-yl bedeuten. X₁ für -O- oder -NR_{1B}- steht, wobei pro Cyclodextrineinheit insgesamt 1 bis 10 und bevorzugt 1 bis 6 X₁ -NR_{1B}- bedeuten können und die restlichen X₁ für -O- stehen, wobei R_{1B} Wasserstoff oder Niederalkyl bedeutet.

Andere bevorzugte Oligomere und Polymere sind zum Beispiel Oligo- oder Polysiloxane mit OH- oder NH₂-Gruppen in Alkyl-, Alkoxyalkyl- oder Aminoalkylendgruppen oder -seitenketten. Es kann sich um statistische oder Blockoligomere oder Blockpolymere handeln. Bevorzugte Oligomere und Polymere sind solche, die

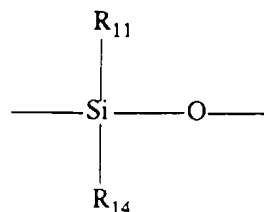
a) 5 bis 100 Mol-% Strukturelemente der Formel (VII)



(VII),

und

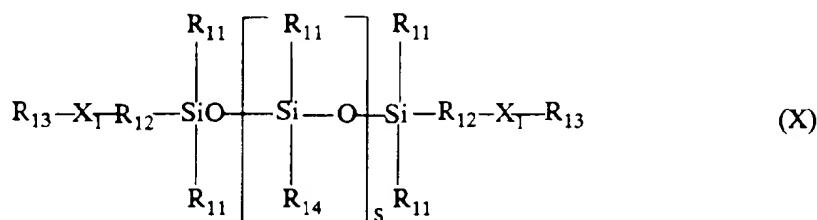
b) 95 bis 0 Mol-% Strukturelemente der Formel (VIII)



(VIII)

enthalten, bezogen auf das Oligomer oder Polymer, worin R₁₁ gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit F substituiertes C₁-C₄-Alkyl, Niederalkenyl, Cyanniederalkyl oder Aryl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Vinyl, Allyl, Cyanpropyl oder Trifluormethyl darstellt, R₁₂ C₂-C₆-Alkylen, bevorzugt 1,3-Propylen, -(CH₂)₂-(O-CH₂-CHCH₃)₂-, -(CH₂)₂-(O-CH₂-CH₂)₂- oder -(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-NH- bevorzugt -(CH₂)₃-(O-CH₂-CHCH₃)₂- oder -(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH- bedeutet, wobei z eine ganze Zahl von 2 bis 4 darstellt, R₁₄ die Bedeutung von R₁₁ hat oder -R₁₂-X₁-H oder -R₁₂-X₁-R₁₅-H darstellt, X₁ für -O- oder -NH- steht, R₁₃ für einen Rest R₃H steht, und R₁₅ eine direkte Bindung oder eine Gruppe -C(O)-(CHOH)_r-CH₂-O- darstellt, worin r für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht.

Bevorzugte oligomere oder polymere Siloxane sind auch solche der Formel (X)

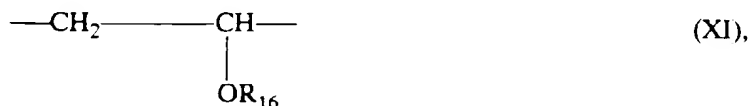


worin R_{11} gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit F substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, Vinyl, Allyl oder Phenyl, bevorzugt Methyl darstellt. R_{12} C_2 - C_6 -Alkyl, bevorzugt 1,3-Propylen bedeutet. R_{14} die Bedeutung von R_{11} hat oder $-\text{R}_{12}-\text{X}_1-\text{H}$ oder $-\text{R}_{12}-\text{X}_1-\text{R}_{15}-\text{H}$ darstellt. X_1 für -O- oder -NH- steht, s für eine ganze Zahl von 1 - 1000 und bevorzugt von 1 - 150 steht, und R_{13} für einen Rest R_xH steht, und R_{15} eine direkte Bindung oder eine Gruppe $-\text{C}(\text{O})-(\text{CHOH})_r-\text{CH}_2-\text{O}-$ darstellt, worin r für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht. X_1 steht hier bevorzugt für -NH-

Andere bevorzugte Oligomere und Polymere sind solche auf der Basis von Oligo- und Polyvinylalkohol. Es kann sich um Homopolymere mit $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ -Struktureinheiten oder um Copolymere mit anderen mono- oder bivalenten Struktureinheiten von Olefinen handeln.

Bevorzugter sind solche Oligomere und Polymere, welche

a) 5 bis 100 Mol-% Struktureinheiten der Formel (XI)



und

b) 95 bis 0 Mol-% Struktureinheiten der Formel (XII)



enthalten, worin R_{16} einen Rest R_xH darstellt, R_{17} für H, C_1 - C_6 -Alkyl, $-\text{COOR}_{20}$ oder $-\text{COO}^-$ steht, R_{18} H, F, Cl, CN oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet, und R_{19} H, OH, $\text{R}_{10}-\text{H}$, F, Cl, CN, $\text{R}_{20}-\text{O}-$, C_1 - C_{12} -Alkyl, $-\text{COO}^-$, $-\text{COOR}_{20}$, $-\text{OCO}-\text{R}_{20}$, Methylphenyl oder Phenyl darstellt, wobei R_{10} eine direkte Bindung, $-(\text{C}_1-\text{C}_4\text{-Alkyl}-\text{O})-$ oder $-(\text{C}_2-\text{C}_{10}\text{-Alkyl}-\text{NH})-$ darstellt und R_{20} für C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, $(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-Alkyl})-\text{C}_5$ - C_7 -cycloalkyl, Phenyl, $(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-Alkyl})$ phenyl, Benzyl oder $(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-Alkyl})$ benzyl steht.

R_{17} steht bevorzugt für H. Bedeutet R_{17} Alkyl, so handelt es sich bevorzugt um Methyl oder Ethyl. Bedeutet R_{17} $-\text{COOR}_{20}$, so stellt R_{20} bevorzugt C_1 - C_{12} , besonders C_1 - C_6 -Alkyl dar.

Bedeutet R_{18} Alkyl, so handelt es sich bevorzugt um C_1 - C_4 -Alkyl, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl. R_{18} steht bevorzugt für H, Cl oder C_1 - C_4 -Alkyl.

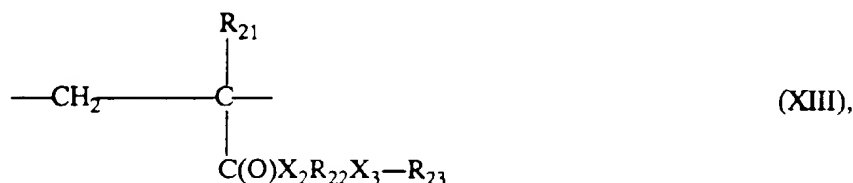
Bedeutet R_{19} die Gruppe $\text{R}_{20}-\text{O}-$, so stellt R_{20} bevorzugt C_1 - C_{12} , besonders C_1 - C_6 -Alkyl dar. Bedeutet R_{19} Alkyl, so enthält es bevorzugt 1 bis 6, besonders 1 bis 4 C-Atome. Bedeutet R_{19} die Gruppe $-\text{COOR}_{20}$, so stellt R_{20} bevorzugt C_1 - C_{12} , besonders C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl dar. Bedeutet R_{19} die Gruppe $-\text{OCO}-\text{R}_{20}$, so stellt R_{20} bevorzugt C_1 - C_{12} , besonders C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl oder Benzyl dar.

In einer bevorzugten Ausführungsform stehen R_{17} für H, R_{18} für H, F, Cl, Methyl oder Ethyl, und R_{19} für H, OH, F,

Cl CN C₁-C₄-Alkyl C₁-C₆-Alkoxy C₁-C₆-Hydroxyalkoxy -COO-C₁-C₆-Alkyl -OOC-C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl

Besonders bevorzugt sind solche Oligomeren und Polymeren, worin R₁₇ H bedeutet, R₁₈ H oder Methyl darstellt, und R₁₉ H, OH, CN, Methyl, OCH₃, O(CH₂)₄OH oder -COOCH₃ bedeutet, und t für ganze Zahlen von 2 bis 6 steht.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Oligomeren und Polymeren sind teilweise oder vollständig hydroxyalkylierte Oligo- oder Polyacrylate oder -methacrylate beziehungsweise -acrylamide oder -methacrylamide. Sie können zum Beispiel 5 bis 100 Mol-% Struktureinheiten der Formel (XIII)

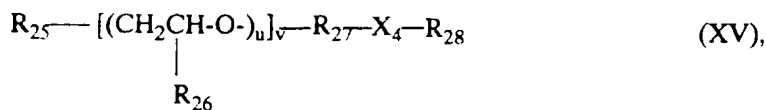


und 95 bis 0 Mol-% Struktureinheiten der Formel (XIV)



enthalten, worin R₂₁ H oder Methyl bedeutet, X₂ und X₃ unabhängig voneinander -O- oder -NH- darstellen, R₂₂ für -(CH₂)_c- steht und c eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 6 bedeutet, R₂₃ einen Rest der Formel R_xH darstellt, R₁₇ und R₁₈ die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, und R₂₄ die gleiche Bedeutung wie R₁₉ hat oder -C(O)X₂R₂₂X₃H bedeutet. Für R₁₇, R₁₈ und R₁₉ gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen. Für X₂ und X₃ gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen.

Andere bevorzugte Oligomere und Polymere sind solche aus Polyalkylenoxiden. Es kann sich zum Beispiel um solche der Formel (XV) mit gleichen oder verschiedenen wiederkehrenden Struktureinheiten -[CH₂CH(R₂₆)-O]- handeln.



worin R₂₅ die Gruppe R₂₈-X₄- darstellt oder der Rest eines Alkohols oder Polyols mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei die Wertigkeit dieses Restes von 1 bis v beträgt, R₂₆ H, C₁-C₈-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl und insbesondere bevorzugt Methyl bedeutet, R₂₇ zusammen mit X₄ eine direkte Bindung oder R₂₇ C₂-C₆-Alkylen, vorzugsweise C₃-C₆-Alkylen und insbesondere bevorzugt 1,3-Propylen darstellt, X₄ für -O- oder -NH- steht, R₂₈ einen Rest der Formel R_xH bedeutet, u für einen Zahlenwert von 3 bis 10 000, bevorzugt 5 bis 5 000, besonders bevorzugt 5 bis 1 000 und insbesondere bevorzugt 5 bis 100 steht, und v eine ganze Zahl von 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4 bedeutet.

R₂₅ kann der ein- bis vierwertige Rest eines Alkohols oder Polyols sein. Wenn es sich bei R₂₅ um den Rest eines Alkohols handelt, so bedeutet R₂₅ vorzugsweise lineares oder verzweigtes C₃-C₂₀-Alkyl oder -Alkenyl, C₃-C₈- und besonders C₅-C₆-Cycloalkyl, -CH₂-(C₅-C₆-Cycloalkyl), C₆-C₁₀-Aryl und besonders Phenyl und Naphthyl, C₇-C₁₆-Arylalkyl und besonders Benzyl und 1-Phenyleth-2-yl. Die cyclischen beziehungsweise aromatischen Reste können mit C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy substituiert sein.

Wenn es sich bei R₂₅ um den Rest eines Diols handelt, so bedeutet R₂₅ vorzugsweise verzweigtes und besonders

lineares C₃-C₂₀-Alkylen oder Alkenylen und bevorzugter C₃-C₁₂-Alkylen, C₃-C₆- und besonders C₅-C₆-Cycloalkylen, -CH₂-(C₅-C₆-Cycloalkyl)-, -CH₂-(C₅-C₆-Cycloalkyl)-CH₂-, C₇-C₁₆-Aralkylen und besonders Benzyl-, -CH₂-(C₆-C₁₀-Aryl)-CH₂- und besonders Xylylen. Die cyclischen beziehungsweise aromatischen Reste können mit C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy substituiert sein.

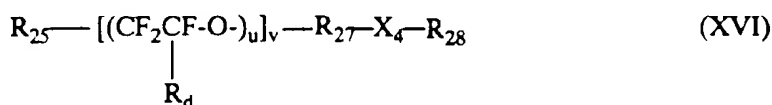
Wenn es sich bei R₂₅ um einen dreiwertigen Rest handelt, so leitet sich dieser von aliphatischen oder aromatischen Triolen ab. R₂₅ ist bevorzugt ein dreiwertiger aliphatischer Rest mit 3 bis 12 C-Atomen, der sich besonders von Triolen mit vorzugsweise primären Hydroxylgruppen ableitet. Besonders bevorzugt stellt R₂₅ -CH₂(CH-)CH₂-, HC(CH₂)₃ oder CH₃C(CH₂)₃ dar.

Wenn es sich bei R₂₅ um einen vierwertigen Rest handelt, so leitet sich dieser bevorzugt von aliphatischen Tetriolen ab. R₂₅ ist in diesem Fall bevorzugt C(CH₂)₄.

Bevorzugt steht R₂₅ für einen Rest, der abgeleitet ist von Jeffamine (Texaco), einem Pluriol, einem Poloxamer (BASF) oder Poly(tetramethylenoxid).

Besonders bevorzugt sind Homo- und Blockoligomere und -polymere mit Struktureinheiten der Formeln -[CH₂CH₂-O]- oder -[CH₂CH(CH₃)-O]-.

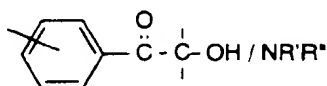
Geeignet sind auch fluorierte Polyether, die der Formel (XVI)



entsprechen, worin R₂₇, R₂₈, X₄, u und v die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, R₂₅ die zuvor angegebene Bedeutung hat oder der einwertige Rest eines teil- oder perfluorierten Alkohols mit 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen, oder der zweiwertige Rest eines teil- oder perfluorierten Diols mit 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 4 und besonders bevorzugt 2 oder 3 C-Atomen ist, und R_d F oder Perfluoralkyl mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen bedeutet. R_d steht besonders bevorzugt für -CF₃.

Weitere geeignete Oligomere und Polymere sind zum Beispiel Polyamine wie Polyvinylamin oder Polyethylenimine. Ebenfalls geeignet ist Poly-ε-lysin.

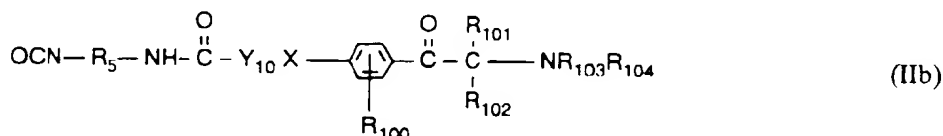
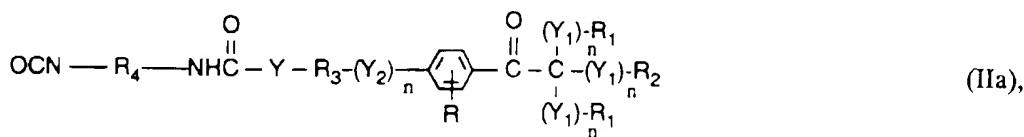
Als Photoinitiator der Formel B ist grundsätzlich jeder Photoinitiator geeignet, der eine Isocyanatgruppe enthält. Derartige Photoinitiatoren sind beispielsweise in der EP-A-632329 bereits beschrieben. Geeignete Photoinitiatoren weisen üblicherweise das Strukturelement



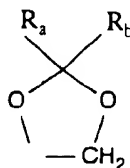
auf (wobei die Formulierung "OH / NR'R''" bedeutet, dass das fragliche Kohlenstoffatom entweder eine OH-Gruppe oder eine NR'R''-Gruppe trägt, worin R' und R'' unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Niederalkyl, das mit C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann. Arylniederalkyl oder Niederalkenyl bedeuten, oder R' und R'' zusammen -(CH₂)_z-Y₁₁-(CH₂)_z- bedeuten, wobei Y₁₁ eine direkte Bindung, -O-, -S-, oder -NR_{1B}- ist und R_{1B} H oder Niederalkyl bedeutet und z eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeutet), das bei geeigneter Anregung zwei Radikale bildet, indem die Bindung zwischen dem Benzoyl-Kohlenstoff und dem sp³-Kohlenstoff gespalten wird. Üblicherweise ist das Benzoylradikal das reaktivere, das in aller Regel eine Polymerisation startet. Die Variable PI* aus Formel B entspricht daher vorzugsweise einem derartigen Benzoylradikal. Dieses Benzoylradikal ist, wie im Stand der Technik bekannt, substituiert und enthält erfindungsgemäss zusätzlich eine Isocyanatgruppe. Aus dem vorstehenden ergibt sich, dass das sp³-Kohlenstoffradikal das weniger reaktive ist, das in der Regel nicht dazu beiträgt, eine Polymerisation zu starten. Stattdessen reagiert es bevorzugt als Kettenabbrucher. Die Variable R_{aa} aus Formel B entspricht daher vorzugsweise einem derartigen sp³-Kohlenstoffradikal.

Besonders bevorzugte erfindungsgemässe Photoinitiatoren werden nachstehend beschrieben.

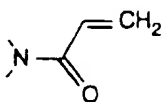
Die erfindungsgemäss verwendeten funktionellen Photoinitiatoren der Formel B sind vorzugsweise Verbindungen der Formel IIa oder IIb.



worin Y O, NH oder NR_{1A} bedeutet, Y_1 O darstellt, Y_2 für -O-, -O-(O)C-, -C(O)-O- oder -O-C(O)-O- steht, die n unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen, R H, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder C_1 - C_{12} -AlkylNH- darstellt, die R_1 und R_2 unabhängig voneinander H, lineares oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Hydroxyalkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl darstellen, oder zwei Gruppen R_1 -(Y_1)_n- zusammen -(CH_2)_x- bedeuten, oder die Gruppen R_1 -(Y_1)_n- und R_2 -(Y_1)_n- zusammen einen Rest der Formel



bilden, R_3 eine direkte Bindung oder lineares oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl darstellen, das unsubstituiert oder mit -OH substituiert ist und/oder gegebenenfalls mit ein oder mehreren Gruppen -O-, -O-C(O)- oder -O-C(O)-O- unterbrochen ist, R_4 verzweigtes C_3 - C_{16} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_6 - C_{10} -Arylen, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_7 - C_{18} -Aralkylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkylen- C_yH_{2y} - oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes - C_yH_{2y} -(C_3 - C_6 -Cycloalkylen)- C_yH_{2y} - bedeutet, R_5 unabhängig die gleiche Bedeutung wie R_4 hat oder lineares C_3 - C_{16} -Alkyl darstellen, R_{1A} für Niederalkyl steht, x ganze Zahlen von 3 bis 5 bedeutet, y ganze Zahlen von 1 bis 6 bedeutet, R_a und R_b unabhängig voneinander H, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, Benzyl oder Phenyl darstellen, mit den Massgaben, dass n in den Gruppen -(Y_1)_n- R_1 für 0 steht, wenn R_2 H bedeutet, dass höchstens zwei Y_1 der -(Y_1)_n-Gruppen O bedeuten sowie n in den anderen -(Y_1)_n-Gruppen für 0 steht, und dass n in der Gruppe -(Y_2)_n- für 0 steht, wenn R_3 eine direkte Bindung bedeutet; und worin ferner X bivalentes -O-, -NH-, -S-, Niederalkyl oder



bedeutet, Y_{10} -O-(CH_2)_y- oder eine direkte Bindung darstellt, wobei y ganze Zahlen von 1 - 6 bedeutet und dessen endständige CH_2 -Gruppe mit dem benachbarten X in Formel (IIb) verknüpft ist, R_{100} H, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{12} -AlkylNH- oder - $\text{NR}_{1A}\text{R}_{1B}$ darstellt, wobei R_{1A} für Niederalkyl und R_{1B} für H oder Niederalkyl steht, R_{101} für lineares oder verzweigtes Niederalkyl, Niederalkenyl oder Arylniederalkyl steht, R_{102} unabhängig von R_{101} die gleiche Bedeutung wie R_{101} hat oder Aryl bedeutet, oder R_{101} und R_{102} zusammen -(CH_2)_m- bedeuten, wobei m ganze Zahlen von 2 - 6 bedeutet, R_{103} und R_{104} unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Niederalkyl, das mit C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein kann, Arylniederalkyl oder Niederalkenyl bedeuten, oder R_{103} und R_{104} zusammen -(CH_2)_z- Y_{11} -(CH_2)_z- bedeuten, wobei Y_{11} eine direkte Bindung -O-, -S- oder - NR_{1B} - ist und R_{1B} H oder Niederalkyl bedeutet und z eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeutet

In einer bevorzugten Ausführungsform steht Y für O

R_{1A} als Alkyl kann zum Beispiel Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Pentyl oder Hexyl sein. Bevorzugt stellt R_{1A} Methyl dar.

Die Gruppe R enthält als Alkyl, Alkoxy oder AlkylNH- bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome.

5 Einige Beispiele sind Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, und MethylNH-. Insbesondere bevorzugt steht R für H.

R_1 ist als Alkyl bevorzugt linear und enthält bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Einige Beispiele sind Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl und Octyl. Besonders bevorzugt handelt es sich bei R_1 um Methyl oder Ethyl. R_1 kann als Aryl zum Beispiel Naphthyl und besonders Phenyl bedeuten. Wenn beide Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ -
10 zusammen für $-(CH_2)_x$ - stehen, ist x bevorzugt 4 und besonders bevorzugt 5. R_1 ist als Hydroxyalkyl bevorzugt linear und enthält bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Einige Beispiele sind Hydroxymethyl und 2-Hydroxyethyl-yl.

Für R_2 gelten die gleichen Bevorzugungen wie für R_1 . Besonders bevorzugt steht R_2 für H, Methyl oder Ethyl.

R_a und R_b bedeuten bevorzugt unabhängig voneinander H oder C_1 - C_4 -Alkyl, zum Beispiel Methyl oder Ethyl.

In einer bevorzugten Untergruppe bedeutet R_1 bevorzugt Ethyl und besonders bevorzugt Methyl oder die beiden
15 Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ - zusammen Pentamethylen, steht n in der Gruppe $-(Y_1)_n-R_2$ bevorzugt für 0, stellt R_2 bevorzugt Methyl, Hydroxymethyl oder H dar und steht R für H.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform stehen in der Gruppe $-(Y_1)_n-R_2$ Y_1 für O, n für 1 und R_2 für H. Insbesondere steht in diesem Fall n in den Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ - für 0.

R_2 enthält als Alkyl bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome und bevorzugt ist das Alkyl
20 linear. Einige Beispiele sind Methylen, Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen und Octylen. Bevorzugt sind Methylen, Ethylen, 1,3-Propylen und 1,4-Butylen. Ganz besonders bevorzugt stellt R_3 Ethylen dar, oder eine direkte Bindung, wobei n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ - für 0 steht.

Bei R_3 als mit Hydroxy substituiertem Alkyl kann es sich zum Beispiel insbesondere um 2-Hydroxy-1,3-propylen oder auch um 2-Hydroxy-1,3- oder 1,4-butylen handeln. Mit -O- unterbrochenes und gegebenenfalls mit -OH substituiertes Alkyl ist zum Beispiel $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-$
25 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $[-CH(CH_3)CH_2-O-CH(CH_3)CH_2-]$, $-CH(CH_3)CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH(C_2H_5)CH_2-O-CH_2CH_2-$, $[-CH(C_2H_5)CH_2-O-CH(C_2H_5)CH_2-]$ oder $-CH_2CH_2CH_2CH_2-O-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ und $-CH_2CH(OH)CH_2-O-CH_2CH_2-$. Mit -O-C(O)- oder -C(O)-O- unterbrochenes Alkyl ist zum Beispiel $-CH_2CH_2-C(O)-O-CH_2-$ oder $-CH_2CH_2-O-C(O)-CH_2-$. Mit
30 -O-C(O)-O- unterbrochenes Alkyl ist zum Beispiel $-CH_2CH_2-O-C(O)-O-CH_2CH_2-$ oder $-CH_2CH_2-O-C(O)-O-CH_2-$.

Bei den Substituenten C_1 - C_4 -Alkyl und C_1 - C_4 -Alkoxy handelt es sich vorzugsweise um Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy.

R_4 enthält als verzweigtes Alkyl bevorzugt 3 bis 14 und besonders bevorzugt 4 bis 10 C-Atome. Beispiele für Alkyl sind 1,2-Propylen, 2-Methyl- oder 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 1,2-, 1,3- und 2,3-Butylen, 2-Methyl- oder 2,3-Dimethyl-1,4-butylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Pentylen, 2-Methyl- oder 3-Methyl- oder 4-Methyl- oder 2,3-Dimethyl- oder
35 2,4-Dimethyl oder 3,4-Dimethyl- oder 2,3,4-Trimethyl oder 2,2,3-Trimethyl- 2,2,4-Trimethyl- oder 2,2,3,3-Tetramethyl- oder 2,2,3,4-Tetramethyl-1,5-pentylen, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Hexylen, 2-Methyl- oder 3-Methyl oder 4-Methyl- oder 2,2-Dimethyl- oder 3,3-Dimethyl- oder 2,3-Dimethyl- oder 2,4-Dimethyl- oder 3,4-Dimethyl- oder 2,2,3-Trimethyl- oder 2,2,4-Trimethyl- oder 2,2,5-Trimethyl- oder 2,3,4-Trimethyl- oder 2,2,4,5-Tetramethyl-1,6-hexylen. Weitere Beispiele sind in der EP-A-632329 offenbart.

40 Einige bevorzugte verzweigte Alkylreste sind 2,2-Dimethyl-1,4-butylen, 2,2-Dimethyl-1,5-pentylen, 2,2,3- oder 2,2,4-trimethyl-1,5-pentylen, 2,2-Dimethyl-1,6-hexylen, 2,2,3- oder 2,2,4- oder 2,2,5-Trimethyl-1,6-hexylen, 2,2-Dimethyl-1,7-heptylen, 2,2,3- oder 2,2,4- oder 2,2,5- oder 2,2,6-Trimethyl-1,7-heptylen, 2,2-Dimethyl-1,8-octylen, 2,2,3- oder 2,2,4- oder 2,2,5- oder 2,2,6- oder 2,2,7-Trimethyl-1,8-octylen.

Wenn R_4 Arylen ist, handelt es sich bevorzugt um Naphthyl und besonders bevorzugt um Phenyl. Wenn das Arylen substituiert ist, befindet sich ein Substituent vorzugsweise in Orthostellung zu einer Isocyanatgruppe. Beispiele für substituiertes Arylen sind 1-Methyl-2,4-phenylen, 1,5-Dimethyl-2,4-phenylen, 1-Methoxy-2,4-phenylen und 1-Methyl-2,7-naphthyl.

R_4 als Aralkyl ist bevorzugt Naphthylalkyl und besonders bevorzugt Phenylalkyl. Die Alkylengruppe im Aralkyl enthält bevorzugt 1 bis 12, besonders bevorzugt 1 bis 6 und insbesondere bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Ganz
50 besonders bevorzugt stellt die Alkylengruppe im Aralkyl Methylen oder Ethylen dar. Einige Beispiele sind 1,3- oder 1,4-Benzyl, Naphth-2-yl-7-methylen, 6-Methyl-1,3- oder 1,4-benzyl, 6-Methoxy-1,3- oder 1,4-benzyl.

Wenn R_4 Cycloalkyl ist, handelt es sich bevorzugt um C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl, das unsubstituiert oder mit Methyl substituiert ist. Einige Beispiele sind 1,3-Cyclobutyl, 1,3-Cyclopentyl, 1,3- oder 1,4-Cyclohexyl, 1,3- oder 1,4-Cycloheptyl, 1,3- oder 1,4- oder 1,5-Cyclooctyl, 4-Methyl-1,3-Cyclopentyl, 4-Methyl-1,3-Cyclohexyl,
55 4,4-Dimethyl-1,3-Cyclohexyl, 3-Methyl- oder 3,3-Dimethyl-1,4-Cyclohexyl, 3,5-Dimethyl-1,3-Cyclohexyl, 2,4-Dimethyl-1,4-Cyclohexyl.

Wenn R_4 Cycloalkyl- C_yH_{2y} - bedeutet, handelt es sich bevorzugt um Cyclopentyl- C_yH_{2y} - und besonders um Cyclohexyl- C_yH_{2y} - das unsubstituiert oder mit vorzugsweise 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, sub-

stituiert ist. In der Gruppe $-C_yH_{2y}-$ steht y bevorzugt für ganze Zahlen von 1 bis 4. Bevorzugter stellt die Gruppe $-C_yH_{2y}-$ Ethylen und besonders bevorzugt Methylen dar. Einige Beispiele sind Cyclopent-1-yl-3-methylen, 3-Methyl-cyclopent-1-yl-3-methylen, 3,4-Dimethyl-cyclopent-1-yl-3-methylen, 3,4,4-Trimethyl-cyclopent-1-yl-3-methylen, Cyclohex-1-yl-3- oder -4-methylen, 3- oder 4- oder 5-Methyl-cyclohex-1-yl-3- oder -4-methylen, 3,4- oder 3,5-Dimethyl-cyclohex-1-yl-3- oder -4-methylen, 3,4,5- oder 3,4,4- oder 3,5,5-Trimethyl-cyclohex-1-yl-3- oder -4-methylen.

Wenn $R_4-C_yH_{2y}-$ Cycloalkylen- $C_yH_{2y}-$ bedeutet, handelt es sich bevorzugt um $-C_yH_{2y}-$ Cyclopentyl- $C_yH_{2y}-$ und besonders um $-C_yH_{2y}-$ Cyclohexyl- $C_yH_{2y}-$, das unsubstituiert oder mit vorzugsweise 1 bis 3 C_1-C_4 -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, substituiert ist. In der Gruppe $-C_yH_{2y}-$ steht y bevorzugt für ganze Zahlen von 1 bis 4. Bevorzugter stellen die Gruppen $-C_yH_{2y}-$ Ethylen und besonders bevorzugt Methylen dar. Einige Beispiele sind Cyclopentan-1,3-dimethylen, 3-Methyl-cyclopentan-1,3-dimethylen, 3,4-Dimethylcyclopentan-1,3-dimethylen, 3,4,4-Trimethyl-cyclopentan-1,3-dimethylen, Cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen, 3- oder 4- oder 5-Methyl-cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen, 3,4- oder 3,5-Dimethyl-cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen, 3,4,5- oder 3,4,4- oder 3,5,5-Trimethyl-cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen.

Wenn R_5 die gleiche Bedeutung wie R_4 hat, gelten auch die zuvor für R_4 angegebenen Bevorzugungen. R_5 enthält als lineares Alkyl bevorzugt 3 bis 12 und besonders bevorzugt 3 bis 8 C-Atome. Einige Beispiele für lineares Alkyl sind 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 1,7-Heptylen, 1,8-Octylen, 1,9-Nonylen, 1,10-Decylen, 1,11-Undecylen, 1,12-Dodecylen, 1,14-Tetradecylen und 1,18-Octadecylen.

Eine bevorzugte Bedeutung von X ist -O-, -NH-, -S- oder Niederalkyl. Starker bevorzugt steht X für -O- oder -S- und besonders bevorzugt für -O-.

In einer bevorzugten Bedeutung von Y_{10} steht der Index y für 1-5, starker bevorzugt für 2-4 und ausserordentlich bevorzugt für 2-3, so dass Y_{10} zum Beispiel Ethylenoxy oder Propylenoxy bedeutet. In einer weiteren bevorzugten Bedeutung steht Y_{10} für eine direkte Bindung, wobei X dann bevorzugt mindestens ein Heteroatom darstellt oder enthält.

Die Gruppe R_{100} enthält als Alkyl, Alkoxy, AlkylNH- oder $-NR_{1A}R_{1B}$ bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Einige Beispiele sind Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, N,N-Dimethylamino und N-Methylamino. Insbesondere bevorzugt steht R für H. Eine bevorzugte Bedeutung von $-NR_{1A}R_{1B}$ ist N,N-Dimethylamino, N-Methylamino, N-Methyl-N-Ethylamino, N-Ethylamino, N,N-Diethylamino, N-isopropylamino oder N,N-Diisopropylamino.

R_{101} bedeutet bevorzugt Allyl, Benzyl, lineares C_1-C_4 -Alkyl wie zum Beispiel Methyl oder Ethyl.

R_{102} hat bevorzugt die gleiche Bedeutung wie R_{101} , ist starker bevorzugt lineares Niederalkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und besonders bevorzugt 1 bis 2 C-Atomen. R_{102} kann als Aryl zum Beispiel Naphthyl oder besonders Phenyl bedeuten, das unsubstituiert oder durch Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert ist. Wenn R_{101} und R_{102} zusammen für $-(CH_2)_m-$ stehen, ist m bevorzugt 4 oder 5 und besonders bevorzugt 5.

R_{103} steht bevorzugt für lineares Niederalkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Benzyl oder Allyl, und starker bevorzugt für Methyl oder Ethyl.

R_{104} steht bevorzugt für lineares Niederalkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, und starker bevorzugt für Methyl oder Ethyl.

Wenn R_{103} und R_{104} zusammen $-(CH_2)_2-Y_{11}-(CH_2)_2-$ bedeuten, ist Y_{11} bevorzugt eine direkte Bindung, -O- oder $-N(CH_3)-$ und ganz besonders -O-, z ist bevorzugt 2-3 und besonders bevorzugt 2.

Eine bevorzugte Untergruppe von Verbindungen der Formel IIa sind solche, worin in den Gruppen $R_1-(Y_1)_n-$ n für 0 steht, Y_2 und Y_1 in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n-$ je O bedeuten, n in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n-$ für 0 oder 1 steht, R_1 C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl bedeuten oder die Gruppen $R_1-(Y_1)_n-$ zusammen Tetramethylen oder Pentamethylen darstellen, R_2 C_1-C_4 -Alkyl oder H darstellt, R Wasserstoff bedeutet, n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ für 0 oder 1 steht, R_3 lineares oder verzweigtes C_2-C_4 -Alkyl darstellt oder eine direkte Bindung bedeutet, wobei n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ für 0 steht, R_4 verzweigtes C_5-C_{10} -Alkyl, Phenyl oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Phenyl, Benzyl oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Benzyl, Cyclohexyl oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexyl, Cyclohexyl- $C_yH_{2y}-$ oder $-C_yH_{2y}-$ Cyclohexyl- $C_yH_{2y}-$ oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexyl- $C_yH_{2y}-$ oder $-C_yH_{2y}-$ Cyclohexyl- $C_yH_{2y}-$ bedeutet, R_5 die für R_4 angegebenen Bedeutungen hat oder lineares C_3-C_{10} -Alkyl darstellt, und y für 1 oder 2 steht.

Eine besonders bevorzugte Untergruppe von Verbindungen der Formel IIa sind solche, worin in den Gruppen $R_1-(Y_1)_n-$ und $-(Y_2)_n$ n für 0 steht, Y_2 und Y_1 in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n-$ je O bedeuten, n in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n-$ für 0 oder 1 steht, R_1 Methyl oder Phenyl bedeutet oder die Gruppen $R_1-(Y_1)_n-$ zusammen Pentamethylen darstellen, R_2 Methyl oder H darstellt, R Wasserstoff bedeutet, n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ für 1 steht und R_3 Ethylen darstellt oder n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ für 0 steht und R_3 eine direkte Bindung bedeutet, R_4 verzweigtes C_6-C_{10} -Alkyl, Phenyl oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Phenyl, Benzyl oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Benzyl, Cyclohexyl oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexyl, Cyclohexyl- CH_2- oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexyl- CH_2- bedeutet, und R_5 die für R_4 angegebenen Bedeutungen hat oder lineares C_5-C_{10} -Alkyl darstellt.

Eine bevorzugte Untergruppe von Verbindungen der Formel IIb sind solche, worin R_{101} für lineares Niederalkyl,

Niederalkenyl oder Arylniederalkyl steht R_{102} unabhängig von R_{101} die gleiche Bedeutung wie R_{101} hat oder Aryl bedeutet. R_{103} und R_{104} unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Niederalkyl, das mit C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein kann. Arylniederalkyl oder Niederalkenyl bedeuten, oder R_{103} und R_{104} zusammen $-(CH_2)_z-Y_{11}-(CH_2)_z-$ bedeuten, wobei Y_{11} eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$ oder $-NR_{1B}-$ ist und R_{1B} H oder Niederalkyl bedeutet und z eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeutet, und R_5 lineares oder verzweigtes C_3 - C_{10} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_6 - C_{10} -Arylen, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_7 - C_{10} -Araalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_{12} - C_{24} -Arylenalkylenarylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl- C_yH_{2y} , oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes $-C_yH_{2y}-(C_3-C_6\text{-Cycloalkyl})-C_yH_{2y}-$ bedeutet, wobei y eine ganze Zahl von 1 - 6 bedeutet.

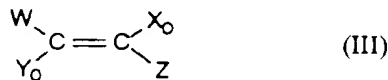
Eine bevorzugte Untergruppe von Verbindungen der Formel IIb sind solche, worin X bivalentes $-O-$, $-NH-$, $-S-$ oder $-(CH_2)_y-$ bedeutet, $Y_{10}-O-(CH_2)_y-$ oder eine direkte Bindung darstellt, wobei y ganze Zahlen von 1 - 6 bedeutet und dessen endständige CH_2 -Gruppe mit dem benachbarten X in Formel (IIb) verknüpft ist. R_{100} H, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy darstellt. R_{101} für lineares Niederalkyl, Niederalkenyl oder Arylniederalkyl steht, R_{102} unabhängig von R_{101} die gleiche Bedeutung wie R_{101} hat oder Aryl bedeutet, oder R_{101} und R_{102} zusammen $-(CH_2)_m-$ bedeuten, wobei m ganze Zahlen von 2 - 6 bedeutet. R_{103} und R_{104} unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Niederalkyl, das mit C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein kann, Arylniederalkyl oder Niederalkenyl bedeuten, oder R_{103} und R_{104} zusammen $-(CH_2)_z-Y_{11}-(CH_2)_z-$ bedeuten, wobei Y_{11} eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$ oder $-NR_{1B}-$ ist und R_{1B} H oder Niederalkyl bedeutet und z eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeutet, und R_5 verzweigtes C_6 - C_{10} -Alkyl, Phenyl oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Phenyl, Benzyl oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Benzyl, Cyclohexyl oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexyl, Cyclohexyl- CH_2- oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexyl- CH_2- bedeutet.

Eine besonders bevorzugte Untergruppe von Verbindungen der Formel IIb sind solche, worin R_{101} Methyl, Allyl, Toluylmethyl oder Benzyl bedeutet, R_{102} Methyl, Ethyl, Benzyl oder Phenyl bedeutet oder R_{101} und R_{102} zusammen Pentamethylen darstellen. R_{103} und R_{104} unabhängig voneinander für Niederalkyl mit bis zu 4 C-Atomen stehen oder R_{103} und R_{104} zusammen für $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ stehen, und R_5 verzweigtes C_6 - C_{10} -Alkyl, Phenyl oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Phenyl, Benzyl oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Benzyl, Cyclohexyl oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexyl, Cyclohexyl- CH_2- oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexyl- CH_2- bedeutet.

Bei den Gruppen R_4 und R_5 handelt es sich insbesondere um solche, die die Reaktivität der OCN-Gruppe vermindern, was im wesentlichen durch eine sterische Hinderung oder elektronische Einflüsse an mindestens einem benachbarten C-Atom erreicht wird. Bevorzugt sind R_4 und R_5 daher unter anderem unsymmetrische Reste, z. B. in α - oder besonders β -Stellung zur OCN-Gruppe verzweigtes Alkyl, oder in mindestens einer α -Stellung wie definiert substituierte cyclische Kohlenwasserstoffreste.

Unter einem copolymerisierbaren Vinylmonomer wird im Rahmen dieser Erfindung insbesondere ein Monomer verstanden, das eine Vinylgruppe enthält und bereits im Zusammenhang mit Copolymerisaten, die für Kontaktlinsen Verwendung gefunden haben, erwähnt wurde. Unter einer Vinylgruppe wird in diesem Zusammenhang nicht ausschliesslich die Vinylgruppierung " $-CH=CH_2$ " verstanden, sondern allgemein jede Gruppierung, die eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweist. Speziell bevorzugte Bedeutungen des Wortbestands "Vinyl" bei Vinylmonomeren werden aus den nachstehenden Erläuterungen im Zusammenhang mit Verbindungen der Formel III deutlich. Copolymerisierbare Vinylmonomere im Sinne dieser Erfindung sind beispielsweise in den EP-A-374,752, EP-A-417,235 und in der EP-A-455,587 bereits offenbart worden.

Insbesondere sind die Monomere, von denen man ausgeht, um den Bestandteil A der Formel I für die erfindungsgemässen Blockcopolymeren, Polymere oder Kontaktlinsen bereitzustellen, Verbindungen der Formel III.



die, symbolisiert durch den Buchstaben A, in das Blockcopolymeren der Formel I in Gestalt der Teilformel IV eingebaut werden.



wobei die Substituenten W, X₀, Y₀ und Z die folgenden Bedeutungen aufweisen: drei dieser Substituenten bedeuten Wasserstoff und der vierte Substituent ist ausgewählt unter Acyl, Halogen, einem heterocyclischen Rest oder Aryl oder zwei dieser Substituenten bedeuten Wasserstoff, der dritte bedeutet Niederalkyl, und der vierte Substituent ist ausgewählt unter Acyl, Halogen, einem heterocyclischen Rest oder Aryl, oder zwei dieser Substituenten bedeuten Wasserstoff und die beiden anderen Substituenten bilden gemeinsam eine Kohlenwasserstoffbrücke, die ununterbrochen oder durch ein oder zwei Heteroatome unterbrochen ist, oder die beiden anderen Substituenten bedeuten unabhängig voneinander Acyl. Die Monomere der Formel III sind entweder hydrophile Vinylmonomere oder hydrophobe Vinylmonomere.

Aryl bedeutet insbesondere einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl oder Phenyl, das durch einen oder mehrere, insbesondere bis zu drei, Reste der Art Niederalkyl, Niederalkoxy, Halogen, Amino oder Hydroxy substituiert ist. Beispiele sind Phenyl oder Toly.

Halogen bedeutet insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, kann jedoch auch für Iod stehen.

Ein heterocyclischer Rest ist insbesondere ein 5- oder 6-gliedriger aromatischer oder gesättigter Ring mit ein oder zwei Heteroatomen, wie Sauerstoff- oder Stickstoffatomen, insbesondere mit ein oder zwei Stickstoffatomen. Hiervon sind auch Lactame erfasst.

Eine Kohlenwasserstoffbrücke, die ununterbrochen oder durch ein oder zwei Heteroatome unterbrochen ist, bedeutet insbesondere Niederalkylen oder durch Sauerstoff oder Stickstoff unterbrochenes Niederalkylen. Durch Stickstoff unterbrochenes Niederalkylen kann auch substituiert sein, z.B. durch Niederalkyl. Beispiele sind 1,3-Propylen, 2-Aza-1,3-Propylen oder N-Methyl-2-Aza-1,3-Propylen.

Acyl steht für Carboxy, Aryl, Cycloalkanoyl oder Alkanoyl und insbesondere für Carboxy, unsubstituiertes oder substituiertes Aryloxycarbonyl, unsubstituiertes oder substituiertes Cycloalkyloxycarbonyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Alkoxycarbonyl.

Aroyl bedeutet beispielsweise Benzoyl oder durch einen oder mehrere, insbesondere bis zu drei, Reste der Art Niederalkyl, Niederalkoxy, Halogen oder Hydroxy substituiertes Benzoyl, kann aber auch Phenylsulfonyl oder Phenylloxysulfonyl sowie durch Niederalkyl, Niederalkoxy, Halogen oder Hydroxy substituiertes Phenylsulfonyl oder Phenylloxysulfonyl bedeuten.

Alkanoyl bedeutet vorzugsweise Niederalkanoyl und ist z.B. Acetyl, Propanoyl oder Butanoyl.

Cycloalkanoyl bedeutet vorzugsweise Cycloalkyloxycarbonyl mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen und bedeutet z.B. Cyclohexyloxycarbonyl.

Unsubstituiertes Alkoxycarbonyl ist vorzugsweise Niederalkoxycarbonyl und bedeutet z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propyloxycarbonyl, Butoxycarbonyl, tert-Butoxycarbonyl, tert-Butylmethyloxycarbonyl oder 2-Ethylhexyloxycarbonyl.

Unsubstituiertes Aryloxycarbonyl ist vorzugsweise Phenylloxycarbonyl.

Substituiertes Aryloxycarbonyl ist vorzugsweise durch einen oder mehrere, insbesondere bis zu drei, Reste der Art Niederalkyl, Niederalkoxy, Halogen oder Hydroxy substituiertes Phenylloxycarbonyl.

Substituiertes Alkoxycarbonyl ist vorzugsweise durch hydrophobe Gruppen, wie Halogen, z.B. Fluor, Siloxangruppen oder hydrophile Gruppen, wie Hydroxy, Amino, Mono- oder Diniederalkylamino, Isocyanato oder durch ein Niederalkylenglycol substituiert. Weitere Bedeutungen von substituiertem Alkoxycarbonyl, wie auch von substituiertem Aryloxycarbonyl und substituiertem Cycloalkyloxycarbonyl, werden implizit durch die nachfolgende Beschreibung von speziell geeigneten Vinylmonomeren der Formel III gegeben.

Die erfindungsgemäss verwendbaren hydrophilen Vinylmonomere sind vorzugsweise Acrylate und Methacrylate der Formel III, worin W und Y₀ für Wasserstoff stehen, X₀ für Wasserstoff oder Methyl steht und Z eine Gruppe -Z¹-Z² bedeutet, worin Z¹ für -COO- steht, das über Sauerstoff an Z² gebunden ist, und Z² einen durch eine wasserlöslich machende Gruppe wie Carboxy, Hydroxy oder tert-Amino, z.B. tert. Niederalkylamino mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, je Niederalkylgruppe, eine Polyethylenoxidgruppe mit 2-100 sich wiederholenden Einheiten, bevorzugt mit 2-40 sich wiederholenden Einheiten, oder eine Sulfat-, Phosphat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppe einfach oder mehrfach substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, wie z.B. einen entsprechend substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylrest oder eine Kombination solcher Reste, wie Phenylalkyl oder Alkylcycloalkyl, ferner Acrylamide und Methacrylamide der Formel III, worin W und Y₀ für Wasserstoff stehen, X₀ für Wasserstoff oder Methyl steht und Z Aminocarbonyl oder Diniederalkylaminocarbonyl bedeutet.

Acrylamide und Methacrylamide der Formel III, worin W und Y₀ für Wasserstoff stehen, X₀ für Wasserstoff oder Methyl

steht und Z monosubstituiertes Aminocarbonyl bedeutet, das durch eine wie vorstehend definierte Gruppe Z^2 oder Niederalkyl substituiert ist.

Maleinate und Fumarate der Formel III, worin W und X_o (oder W und Z) für Wasserstoff stehen, und Y_o und Z (oder X_o und Y_o) unabhängig voneinander eine Gruppe $-Z^1-Z^2$ bedeuten, worin Z^1 und Z^2 wie vorstehend definiert sind.

5 Crotonate der Formel III, worin W und X_o für Wasserstoff stehen, Y_o für Methyl steht und Z eine Gruppe $-Z^1-Z^2$ bedeutet, worin Z^1 und Z^2 wie vorstehend definiert sind.

Vinylether der Formel III, worin W, X_o und Y_o für Wasserstoff stehen und Z eine Gruppe $-Z^1-Z^2$ bedeutet, worin Z^1 für Sauerstoff steht und Z^2 wie vorstehend definiert ist.

10 Vinyl-substituierte fünf- oder sechsgliedrige Heterocyclen mit ein oder zwei Stickstoffatomen sowie N-Vinylactame, wie N-Vinyl-2-pyrrolidon, der Formel III, worin W, X_o und Y_o für Wasserstoff stehen und Z einen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest mit ein oder zwei Stickstoffatomen bedeutet, sowie den über Stickstoff gebundenen Rest eines Lactams, z.B. denjenigen von 2-Pyrrolidon.

und vinylisch ungesättigte Carbonsäuren der Formel III mit insgesamt 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure oder Zimtsäure.

15 Bevorzugt sind z.B. durch Hydroxy substituierte C_2-C_4 -Alkyl(meth)acrylate, fünf- bis siebengliedrige N-Vinylactame, N,N-Di- C_1-C_4 -alkyl(meth)acrylamide und vinylisch ungesättigte Carbonsäuren mit insgesamt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen.

Zu den verwendbaren wasserlöslichen Monomeren gehören: 2-Hydroxyethyl-, 2- und 3-Hydroxypropyl-, 2,3-Dihydroxypropyl-, Polyethoxyethyl- und Polyethoxypropylacrylate und -methacrylate sowie die entsprechenden Acrylamide und Methacrylamide, Acrylamid und Methacrylamid, N-Methylacrylamid und -methacrylamid, Bisaceton-acrylamid, 2-Hydroxyethylacrylamid, Dimethylacrylamid und -methacrylamid sowie Methylolacrylamid und -methacrylamid, N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylaminoethylacrylat und -methacrylat sowie die entsprechenden Acrylamide und Methacrylamide, N-tert.-Butylaminoethylmethacrylat und -methacrylamid, 2- und 4-Vinylpyridin, 4- und 2-Methyl-5-vinylpyridin, N-Methyl-4-vinylpiperidin, 1-Vinyl- und 2-Methyl-1-vinyl-imidazol, Dimethylallylamin und Methylallylamin sowie para-, meta- und ortho-Aminostyrol, Dimethylaminoethylvinylether, N-Vinylpyrrolidon und 2-Pyrrolidinoethylmethacrylat, Acryl- und Methacrylsäure, itaconsäure, Zimtsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und deren Hydroxyne-
20 deralkylmono- und -diester, wie 2-Hydroxyethyl- und Di-(2-hydroxy)ethylfumarat, -maleinat und -itaconat, sowie 3-Hydroxypropyl-butylfumarat und Di-polyalkoxyalkyl-fumarate, -maleinate und -itaconate, Maleinsäureanhydrid, N-Methylmaleinsäureimid, Natriumacrylat und -methacrylat, 2-Methacryloyloxyethylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-
25 sulfonsäure, 2-Phosphatoethylmethacrylat, Vinylsulfonsäure, Phenylvinylsulfonat, Natriumvinylsulfonat, p-Styrolsulfonsäure, Natrium-p-styrolsulfonat und Allylsulfonsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyridon, N-Vinylcaprolactam, ferner die quaternisierten Derivate kationischer Monomere, welche man durch Quaternierung mit ausgewählten Alkylierungsmitteln, z.B. halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Methyljodid, Benzylchlorid oder Hexadecylchlorid, Epoxiden wie Glycidol, Epichlorhydrin oder Ethylenoxid, Acrylsäure, Dimethylsulfat, Methylsulfat und Propansulton erhält.

35 Eine vollständige Liste im Zusammenhang mit dieser Erfindung verwendbarer, wasserlöslicher Monomere findet sich in: R.H. Yocum und E.B. Nyquist, Functional Monomers [Funktionelle Monomere], Band 1, S. 424-440 (M. Dekker, N.Y. 1973).

Bevorzugte hydrophile Vinylmonomere sind 2-Hydroxyethylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, N-Vinyl-2-pyrrolidon, Polyethylenglykolphosphat, insbesondere mit einem Ethylenglykolanteil eines Molekulargewichts von
40 etwa 400, N,N-Dimethylacrylamid sowie Acryl- und Methacrylsäure.

Als hydrophobe Vinylmonomere, die gegebenenfalls erfindungsgemäss verwendet werden, kommen beispielsweise in Betracht:

Acrylate und Methacrylate der Formel III, worin W und Y_o für Wasserstoff stehen, X_o für Wasserstoff oder Methyl steht und Z eine Gruppe $-Z^1-Z^3$ bedeutet, worin Z^1 für $-COO-$ steht, das über Sauerstoff an Z^3 gebunden ist,
45 und Z^3 eine lineare oder verzweigte aliphatische, eine cycloaliphatische oder eine aromatische Gruppe mit 1 bis 21 Kohlenstoffatomen ist, wie z.B. ein entsprechend substituierter Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylrest oder eine Kombination solcher Reste, wie Phenylalkyl oder Alkylcycloalkyl, die Ether- oder Thioetherbindungen, Sulfoxid oder Sulfongruppen oder eine Carbonylgruppe enthalten kann; oder Z^3 eine heterocyclische Gruppe ist, die Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome und 5 oder 6, oder falls sie bicyclisch ist, bis zu 10 Ringatome enthält, oder eine Polypropylenoxid- oder Poly-n-butylenglykol-Gruppe mit 2 bis 50 wiederkehrenden Alkoxyeinheiten, oder Z^3 eine Alkylgruppe mit 1-12
50 Kohlenstoffatomen ist, die Halogenatome enthält, insbesondere Fluoratom, oder Z^3 eine Siloxangruppe mit 1 bis 6 Si-Atomen ist.

Acrylamide und Methacrylamide der Formel III, worin W und Y_o für Wasserstoff stehen, X_o für Wasserstoff oder Methyl steht und Z monosubstituiertes Aminocarbonyl bedeutet, das durch eine wie vorstehend definierte Gruppe Z^3 substituiert ist.
55

Maleinate und Fumarate der Formel III, worin W und X_o (oder W und Z) für Wasserstoff stehen, und Y_o und Z (oder X_o und Y_o) unabhängig voneinander eine Gruppe $-Z^1-Z^3$ bedeuten, worin Z^1 und Z^3 wie vorstehend definiert sind.

Itaconate der Formel III, worin W und Y_o für Wasserstoff stehen, X_o eine Gruppe $-Z^1-Z^3$ bedeutet, worin Z^1 und Z^3 wie

vorstehend definiert sind und Z eine Gruppe $-\text{CH}_2-\text{Z}^1-\text{Z}^3$ bedeutet, worin Z^1 und Z^3 wie vorstehend definiert sind. Crotonate der Formel III, worin W und X_0 für Wasserstoff stehen, Y_0 für Methyl steht und Z eine Gruppe $-\text{Z}^1-\text{Z}^3$ bedeutet, worin Z^1 und Z^3 wie vorstehend definiert sind.

Vinylester der Formel III, worin W, Y_0 und X_0 für Wasserstoff stehen und Z eine Gruppe $-\text{Z}^1-\text{Z}^3$ bedeutet, worin Z^1 für $-\text{COO}-$ steht, das über Kohlenstoff an Z^3 gebunden ist, und Z^3 wie vorstehend definiert ist.

Vinylether der Formel III, worin W, X_0 und Y_0 für Wasserstoff stehen und Z eine Gruppe $-\text{Z}^1-\text{Z}^3$ bedeutet, worin Z^1 für Sauerstoff steht und Z^3 wie vorstehend definiert ist.

Bevorzugt sind insbesondere C_1 - C_4 -Alkylester oder C_5 - C_7 -Cycloalkylester von vinylisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen.

Beispiele geeigneter hydrophober Monomere sind: Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, tert-Butyl-, Ethoxyethyl-, Methoxyethyl-, Benzyl-, Phenyl-, Cyclohexyl-, Trimethylcyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Norbornylmethyl-, Cyclododecyl-, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl-, n-Butyl-, n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Octadecyl-, Glycidyl-, Ethylthioethyl-, Furfuryl-, Tri-, Tetra- und Pentasiloxanylpropyl-acrylate und -methacrylate sowie die entsprechenden Amide, N-(1,1-Dimethyl-3-oxobutyl)-acrylamid, Mono- und Dimethyl-fumarat, -maleat und -itaconat, Diethylfumarat, Isopropyl- und Diisopropyl-fumarat und -itaconat, Mono- und Diphenyl- und Methylphenyl-fumarat und -itaconat, Methyl- und Ethylcrotonat, Methylvinylether und Methoxyethylvinylether, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbenzoat, Acrylnitril, Vinylidenchlorid, Styrol, α -Methylstyrol und tert-Butylstyrol.

Bevorzugte hydrophobe Vinylmonomere sind Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat oder ein Gemisch davon.

Unter den vorstehend genannten Vinylmonomeren sind zwei spezielle Typen von hydrophoben Vinylmonomeren im erfindungsgemässen Zusammenhang besonders erwähnenswert, nämlich Siloxanmonovinylkomponenten und fluorhaltige Vinylverbindungen.

Besonders bevorzugte Siloxanmonovinylkomponenten sind Verbindungen der Formel III, worin W und Y_0 für Wasserstoff stehen, X_0 für Wasserstoff oder Methyl steht und Z eine Gruppe $-\text{Z}^1-\text{Z}^4$ bedeutet, worin Z^1 für $-\text{COO}-$ steht, das über Sauerstoff an Z^4 gebunden ist und worin Z^4 ein oder mehrfach, z.B. drei- bis neunfach, durch Triniederalkylsilyloxy substituiertes Silyl-niederalkyl ist. Unter Silyl-niederalkyl wird in diesem Zusammenhang ein durch ein oder mehrere Siliciumatome substituierter Niederalkylrest verstanden, dessen freie Valenzen an den Siliciumatomen insbesondere durch Triniederalkylsilyloxy abgesättigt sind. Speziell hervorzuhebende Einzelverbindungen sind beispielsweise Tris(trimethylsilyloxy)silylpropylmethacrylat und Tris(tris(trimethylsilyloxy)siloxy)silylpropylmethacrylat.

Besonders bevorzugte fluorhaltige Vinylverbindungen sind Verbindungen der Formel III, worin W und Y_0 für Wasserstoff stehen, X_0 für Wasserstoff oder Methyl steht und Z eine Gruppe $-\text{Z}^1-\text{Z}^5$ bedeutet, worin Z^1 für $-\text{COO}-$ steht, das über Sauerstoff an Z^5 gebunden ist und worin Z^5 durch Fluor substituiertes Alkyl, insbesondere Niederalkyl ist. Spezielle Beispiele hierfür sind 2,2,2-Trifluorethylmethacrylat, 2,2,3,3-Tetrafluorpropylmethacrylat, 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorpropylmethacrylat und Hexafluorisopropylmethacrylat.

Wie bereits erwähnt sind Copolymere der Formel I besonders bevorzugt, bei denen es sich um Triblockcopolymere, Kammpolymere oder Sternpolymere handelt. Für alle diese drei Typen von Copolymeren der Formel I, insbesondere aber für Triblockcopolymere, gilt, dass solche besonders bevorzugt sind, worin Macro für den Rest eines Polysiloxans oder eines fluorierten Polyethers steht und der Teil A von einem hydrophilen Vinylmonomer abgeleitet ist, das eine reaktive Gruppe aufweist. Bei der reaktiven Gruppe handelt es sich insbesondere um Hydroxy oder Isocyanato. Beispiele für Vinylmonomere, die derartige Gruppen aufweisen, sind Hydroxy-niederalkyl(meth)acrylate oder ein Isocyanato-niederalkyl(meth)acrylat, wie insbesondere Hydroxyethylmethacrylat oder Isocyanatoethylmethacrylat.

Ferner bevorzugt sind Copolymere der Formel I, insbesondere Triblockcopolymere, worin Macro für den Rest eines Polysiloxans oder eines fluorierten Polyethers steht und der Teil A von einem hydrophilen Vinylmonomer abgeleitet ist, das keine reaktive Gruppe aufweist. Ein derartiges Vinylmonomer ist insbesondere ein Vinylactam, vor allem N-Vinylpyrrolidon. Ferner sind auch Copolymere der Formel I, insbesondere Triblockcopolymere, bevorzugt, worin Macro für den Rest eines hydrophilen Macromeren steht, wie vorstehend definiert, und der Teil A von einem hydrophoben Vinylmonomer abgeleitet ist.

Wie bereits erwähnt, werden die erfindungsgemässen Polymere vorzugsweise ausgehend von einer Verbindung der Formel C und einem Vinylmonomer in Gegenwart von einem Vernetzer hergestellt.

Geeignete Vernetzer sind insbesondere oligolefinische, insbesondere diolefinische Monomere, z.B. Allylacrylat und -methacrylat, Ethylenglykol-, Diethylenglykol-, Triethylenglykol-, Tetraethylenglykol- und allgemein Polyethylenoxidglykoldiacrylate und -dimethacrylate, 1,4-Butandiol- und Polyn-butylenoxidglykoldiacrylate und -dimethacrylate, Propylenglykol- und Polypropylenoxidglykoldiacrylate und -dimethacrylate, Thiodiethylenglykoldiacrylat und -dimethacrylat, Di-(2-hydroxyethyl)sulfondiacrylat und -dimethacrylat, Neopentylglykoldiacrylat und -dimethacrylat, Trimethylolpropan-tri- und -tetraacrylat, Pentaerythrit-tri- und -tetraacrylat, Divinylbenzol, Divinylether, Divinylsulfon, Disiloxanyl-bis-3-hydroxypropyldiacrylat oder -methacrylat und verwandte Verbindungen. Ethylenglykoldimethacrylat ist bevorzugt.

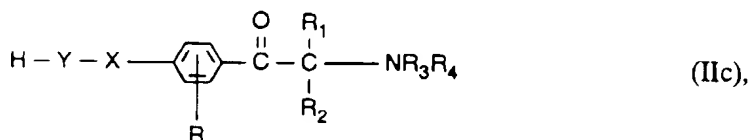
Als Vernetzer kommen auch Oligovinylmacromere, z.B. Divinylmacromere in Frage, wie sie z.B. in der US-

A4 136,250 beschrieben sind. Ferner sind als Vernetzer im erfindungsgemassen Zusammenhang auch Oligovinylsiloxanverbindungen geeignet, z. B. Bis(meth)acryloxy-niederalkyl-siloxane mit bis zu 10 Siliciumatomen. Beispiele hierfür sind 3,5-Bis(3-methacryloxypropyl)-3,5-bis(trimethylsiloxy)-1,1,1,7,7,7-hexamethyltetrasiloxan und 1,3-Dimethacryloxypropyl-tetramethyldisiloxan.

Die bei der Herstellung der erfindungsgemassen Copolymere, Polymere und Pfropfcopolymere zur Anwendung kommenden Ausgangsmaterialien, z. B. solche der Formeln A, B, III und die Vernetzer sind an sich bekannt und / oder hierin beschrieben.

Die Verbindungen der Formeln II können in an sich bekannter Weise durch die Umsetzung von Diisocyanaten mit den entsprechenden H-aciden Photoinitiatoren hergestellt werden. Die Verbindungen werden in hohen Ausbeuten und Reinheiten erhalten, selbst wenn im Photoinitiator gleichzeitig zwei verschieden reaktive H-acide Gruppen zugegen sind, zum Beispiel zwei OH-Gruppen. Besonders vorteilhaft ist es, Diisocyanate mit Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität zu verwenden, weil hiermit die Bildung von Isomeren und Diaddukten weitgehend unterdrückt werden kann. Die unterschiedliche Reaktivität kann zum Beispiel wie zuvor beschrieben durch eine sterischen Hinderung bewirkt werden. Die unterschiedliche Reaktivität kann auch durch eine Verkappung einer Isocyanatgruppe im Diisocyanat erzielt werden, zum Beispiel mit Carbonsäuren oder Hydroxylamin. Die Verbindungen der Formel IIa sind aus der EP-A-632329 bekannt.

Verbindungen der Formel (IIb) lassen sich dadurch herstellen, dass man eine Verbindung der Formel IIc



worin X, Y, R, R₁, R₂, R₃ und R₄ die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, vorzugsweise in einem inerten organischen Lösungsmittel mit einem Diisocyanat der Formel II d oder einem solchen gegebenenfalls monoverkappten Diisocyanat.



worin R₅ die zuvor angegebenen Bedeutungen hat, umgesetzt.

Verkappungsmittel sind aus der Urethanchemie bekannt. Es kann sich zum Beispiel um Phenole (Kresol, Xylenol), Lactame (ε-Caprolactam), Oxime (Acetoxim, Benzophenonoxim), H-aktive Methylenverbindungen (Diethylmalonat, Ethylacetoacetat), Pyrazole oder Benzotriazole handeln. Verkappungsmittel sind zum Beispiel von Z. W. Wicks, Jr. in Progress in Organic Coatings, 9 (1981), Seiten 3-28 beschrieben.

Die Edukte vom Typ der Formel IIc sind bekannt und werden z. B. in EP-A-284,561, EP-A-117,233 oder EP-A-088,050 beschrieben.

Geeignete inerte Lösungsmittel sind aprotische unpolare oder polare Lösungsmittel wie zum Beispiel Kohlenwasserstoffe (Petrolether, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol), Halogenkohlenwasserstoffe (Chloroform, Methylenchlorid, Trichlorethan, Tetrachlorethan, Chlorbenzol), Ether (Diethylether, Dibutylether, Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran (THF), Dioxan), Ketone (Aceton, Dibutylketon, Methylisobutylketon), Carbonsäureester und Lactone (Essigsäureethylester, Butyrolacton, Valerolacton), alkylierte Carbonsäureamide (N,N-Dimethylacetamid (DMA) oder N,N-Dimethylformamid (DMF), N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)), Nitrile (Acetonitril), Sulfone und Sulfoxide (Dimethylsulfoxid (DMSO), Tetramethylensulfon). Bevorzugt werden polare Lösungsmittel verwendet.

Die Reaktanden werden vorteilhaft in äquimolaren Mengen eingesetzt. Die Reaktionstemperatur kann zum Beispiel von 0 bis 200°C betragen. Bei der Verwendung von Katalysatoren können die Temperaturen zweckmassig im Bereich von -20° bis 60°C und vorzugsweise im Bereich von -10° bis 50°C liegen. Geeignete Katalysatoren sind zum Beispiel Metallsalze wie Alkalimetallsalze von Carbonsäuren, tertiäre Amine, zum Beispiel (C₁-C₆-Alkyl)₃N (Triethylamin, Tri-n-butylamin), N-Methylpyrrolidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylpiperidin, Pyridin und 1,4-Diazabicyclooctan. Als besonders effektiv haben sich Zinnverbindungen erwiesen, besonders Alkylzinnhalogenide, zum Beispiel Dibutylzinnchlorid, oder z. B. Zinnäthylchlorid.

Sofern in Verbindungen der Formel IIc freie NH-Gruppen vorhanden sind, so können diese während der Reaktion mit einem Diisocyanat mit geeigneten Schutzgruppen zuerst geschützt und nachher durch Abspaltung der Schutz-

gruppen wieder freigesetzt werden. Geeignete Schutzgruppen sind dem Fachmann bekannt. Representative Beispiele können beispielsweise aus T.W. Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis", Wiley Interscience, 1981, entnommen werden.

Die Isolierung und Reinigung der hergestellten Verbindungen erfolgt nach bekannten Verfahren wie zum Beispiel Extraktion, Kristallisation, Umkristallisation oder chromatographischen Reinigungsmethoden. Die Verbindungen werden in hohen Ausbeuten und Reinheiten erhalten. Die Ausbeuten bei nicht optimierten Verfahren können über 85 % der Theorie betragen.

Die Umsetzung eines Makromeren der Formel A mit einem Photoinitiator der Formel B kann einfach und auf in der Urethanchemie an sich bekannte Weise erfolgen.

Die Umsetzung eines Reaktionsproduktes, gebildet aus einem Makromer der Formel A und einem Photoinitiator der Formel B, mit einem Vinylmonomer, das als Bestandteil "A" in das Copolymer eingebaut wird, kann ebenfalls auf an sich bekannte Weise erfolgen. So kann ein Reaktionsprodukt, gebildet aus einem Makromer der Formel A und einem Photoinitiator der Formel B, mit einem Vinylmonomer, das als Bestandteil "A" in das Copolymer eingebaut wird, bei Raumtemperatur oder bei einer Temperatur bis maximal zur Siedetemperatur des gegebenenfalls verwendeten Lösungsmittels in Abwesenheit oder Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels copolymerisiert werden. Ein geeignetes Lösungsmittel ist beispielsweise ein Kohlenwasserstoff, wie Hexan, Benzol oder Toluol, oder ein Ether, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, oder ein Alkohol, wie Ethanol oder Isopropanol, oder ein Amid, wie N-Methylpyrrolidon, oder Dimethylsulfoxid, oder ein Gemisch von mehreren dieser Lösungsmittel. Die Reinigung erfolgt auf an sich bekannte Weise. Für die Vernetzungsreaktion zu erfindungsgemässen Polymeren oder Pfropfpolymeren können grundsätzlich gleiche Bedingungen angewandt werden.

Geeignete Olefine der genannten Pfropfpolymerisation sind zum Beispiel Acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylmethacrylat, Glycerylmethacrylat, Oligoethylenoxidmono- und -bisacrylate, Ethylenglykoldimethacrylat, Methylenbisacrylamid, Vinylcaprolactam, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäuremonovinylester, Vinyltrifluoracetat und Vinylencarbonat, wobei reaktive Ester anschliessend gegebenenfalls hydrolysiert werden können.

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehr Photoinitiatoren zu verwenden. Selbstverständlich können auch Gemische mit bekannten Photoinitiatoren verwendet werden, z.B. Gemische mit Benzophenon, Acetophenonderivaten, Benzoinethern oder Benzilketalen.

Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können Amine zugesetzt werden, wie z.B. Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, p-Dimethylaminobenzoessäure-ethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Typ des Benzophenons.

Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von Photosensibilisatoren geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Benzophenon-, Thioxanthon-, Anthrachinon- und 3-Acylcumarinderivate sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline.

Die Wirksamkeit der Photoinitiatoren lässt sich steigern durch Zusatz von Titanocenderivaten mit fluororganischen Resten, wie sie in den EP-A-122.223 und EP-A-186.626 beschrieben sind, z.B. in einer Menge von 1-20 %. Beispiele für solche Titanocene sind Bis(methylcyclopentadienyl)bis(2,3,6-trifluorphenyl)-titan, Bis(cyclopentadienyl)bis-(4-dibutylamino-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-titan, Bis(methylcyclopentadienyl)-2-(trifluormethyl)phenyl-titan-isocyanat, Bis(cyclopentadienyl)-2-(trifluormethyl)phenyltitan-trifluoracetat oder Bis(methylcyclopentadienyl)bis(4-decyloxy-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-titan. Für diese Gemische eignen sich vor allem flüssige α -Aminoketone.

Aus den erfindungsgemässen segmentierten Copolymeren und insbesondere aus den erfindungsgemässen Polymeren können auf an sich bekannte Weise Formkörper, insbesondere Kontaktlinsen hergestellt werden. Dazu werden z.B. die erfindungsgemässen Polymere in zylindrischer Form polymerisiert, und die erhältlichen Stäbe nach Entformung in Scheiben oder Knöpfe zerteilt, die weiter mechanisch bearbeitet werden können, insbesondere durch Drehverfahren. Darüberhinaus können die erfindungsgemässen Formkörper respektive Linsen auch nach anderen an sich bekannten Verfahren wie Giessen in statischen Formen, Rotationsgiessen, Verpressen, Tiefziehen, Warmformen, Drehen oder Laserbearbeitung hergestellt werden. Diese Verfahrensschritte sind an sich bekannt und bedürfen daher für den Fachmann keiner detaillierten Erläuterung.

Die Herstellung erfolgt vorzugsweise unter einer inerten Atmosphäre, wenn sie in offenen Formen durchgeführt wird. Bekanntlich hemmt Sauerstoff die Polymerisation und führt zu verlängerten Polymerisationszeiten. Werden geschlossene Formen zur Bildung des Polymerisats verwendet, so bestehen die Formen vorteilhafterweise aus inerten Materialien mit niedriger Sauerstoffdurchlässigkeit und mit nicht-klebenden Eigenschaften. Beispiele für geeignete Formmaterialien sind Polytetrafluorethylen, wie Teflon®, Silikonkautschuk, Polyethylen, Polypropylen und Polyester wie Mylar®. Bei Einsatz eines geeigneten Entformungsmittels sind auch Formen aus Glas und Metall verwendbar.

Giessen in statischen Formen kann beispielsweise, wenn Formen mit Innenkurve und Aussenkurve verwendet werden, unmittelbar zu Kontaktlinsen führen. So können Kontaktlinsen durch Polymerisation in geeigneten Formen direkt ("full mold"-Verfahren) oder mit nur einer fertigen Fläche ("semi mold"-Verfahren) hergestellt werden.

Rotationsgossen (spin casting) lässt sich erfindungsgemäss ebenfalls anwenden, indem eine Lösung der erfindungsgemässen Ausgangsmaterialien in eine Form für Rotationsguss eingebracht wird, worauf die Form in Rotation versetzt wird. Dabei verdampft das Lösungsmittel. Die fertige Kontaktlinse, deren Abmessungen sich durch die Abmessungen der Form, die Rotationsgeschwindigkeit und die Viskosität der eingebrachten Lösung steuern lassen, bleibt in der Form zurück.

Verpressen geschieht erfindungsgemäss z. B. durch Formpressen einer Folie aus dem erfindungsgemässen Polymer. Eine Folie aus dem Polymer kann auf an sich bekannte Weise beispielsweise durch Giessen einer Lösung hergestellt werden.

Aus einer z. B. wie vorstehend erwähnt hergestellten Folie kann eine Kontaktlinse auch auf an sich bekannte Weise durch Tiefziehen oder Warmformen hergestellt werden.

Drehen bietet sich als letzter Verfahrensschritt zur Herstellung von erfindungsgemässen Kontaktlinsen ebenfalls an. Dies gilt immer dann, wenn ein z. B. nach einem der vorstehend genannten Verfahren erhaltlicher Rohling noch weiterer Bearbeitung bedarf. Unter Drehen wird das an sich bekannte spanabhebende Bearbeitungsverfahren von Kontaktlinsen-Rohlingen verstanden. Entsprechende Rohlinge lassen sich z. B. durch Extrusion von Rundstäben und deren Zerteilen oder Giessen aus einer Lösung herstellen. Unter den Begriff Kontaktlinsen-Rohling fallen in diesem Zusammenhang Knöpfe (buttons) oder semi-mold-Produkte, wie z. B. Innenkurvenrohlinge. Typische Rohlinge weisen Dicken von 4 oder 6 mm und Durchmesser von 10 bis 17, z. B. 12 oder 14 mm auf. Für weiche Materialien kann es erforderlich sein, diese vor einer entsprechenden Bearbeitung zu gefrieren, insbesondere unter den Erweichungspunkt, und die hierfür erforderlichen Temperaturen notigenfalls während der Bearbeitung aufrecht zu erhalten.

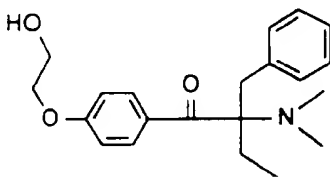
Auch die Laserbearbeitung lässt sich erfindungsgemäss anwenden, wobei man von Rohlingen oder nach einem der anderen Verfahren hergestellten Kontaktlinsen ausgeht, sofern letztere noch einer zusätzlichen Feinbearbeitung ihrer Oberfläche bedürfen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern den Gegenstand der Erfindung, ohne ihn jedoch, etwa auf den Umfang der Beispiele, zu beschränken. Prozente bei Mengenangaben sind Gewichtsprozente soweit nicht ausdrücklich anders angegeben. In den nachfolgenden Beispielen sind Temperaturen, wenn nicht anders angegeben, in Grad Celsius offenbart, Molekulargewichte, wie auch sonst in dieser Beschreibung, sind mittlere Molekulargewichte (Bezeichnung "Mw"), wenn nicht ausdrücklich anders angegeben.

A-Beispiele: Herstellung von Aza-photoinitiatoren

Beispiel A1

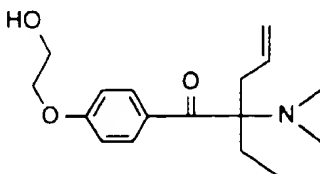
2-Dimethylamino-2-benzyl-1-(4-(2-hydroxyethoxy)phenyl)-butan-1-on.



Die Herstellung der Titelverbindung erfolgt in Anlehnung an die in EP-A-284.561 beschriebene Synthese.

Beispiel A2

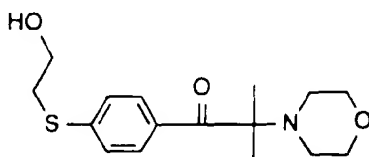
2-Ethyl-2-dimethylamino-1-(4-(2-hydroxyethoxy)phenyl)-pent-4-en-1-on.



In Analogie zu Beispiel A1 wird die Titelverbindung in quantitativer Ausbeute hergestellt. Es verbleiben gelbliche Kristalle vom Smp. 80 - 82°C.

Beispiel A3

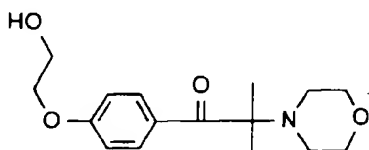
1-(4-(2-Hydroxyethylthio)phenyl)-2-methyl-2-morpholino-propan-1-on



Die Herstellung der Titelverbindung ist in EP-A-068 050 beschrieben.

Beispiel A4

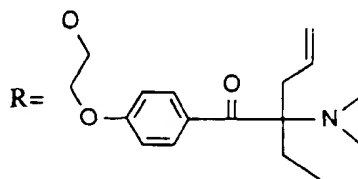
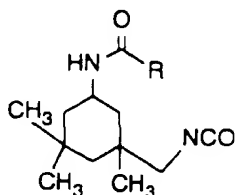
1-(4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl)-2-methyl-2-morpholino-propan-1-on



In Analogie zu Beispiel A3 wird die Titelverbindung hergestellt

Beispiel A5

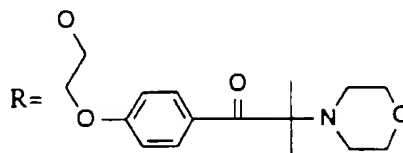
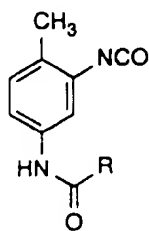
Herstellung der nachstehenden Verbindung



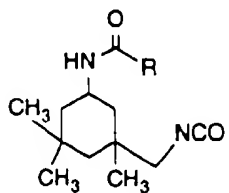
In einem 100 ml Kolben mit Rückflusskühler, Thermometer, Rührer und Stickstoffeinleitungsrohr werden 2,92 g (10 mmol) 2-Ethyl-2-dimethylamino-1-(4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl)-pent-4-en-1-on (aus Beispiel A2) in 30 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und mit 2,22 g (10 mmol) IPDI gelöst in 30 ml trockenem Methylenchlorid vermischt. Hierzu gibt man 2,0 mg des Katalysators DBTDL und rührt 72 Std. bei RT. Der Reaktionsverlauf wird mit DC verfolgt (Laufmittel ist Toluol / Aceton 6:1). Danach wird die Reaktionslösung in Wasser eingerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und noch zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und am RV eingedunstet. Der verbleibende Rückstand wird saulenchromatographisch gereinigt (Toluol / Aceton 6:1). Es verbleiben 3,4 g (66%) eines gelben Öles. Die Struktur wird mit Protonen-NMR, IR und Elementaranalyse verifiziert.

Beispiel A6

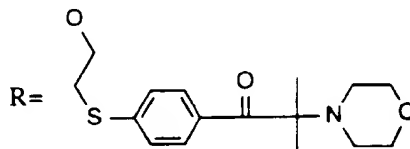
In Analogie zu Beispiel A5 wird das nachfolgende Isocyanat hergestellt aus 1,17 g (4 mmol) 1-(4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl)-2-methyl-2-morpholino-propan-1-on (aus Beispiel A4), 0,7 g (4 mmol) 2,4-TDI mit DBTDL als Katalysator in Methylenchlorid. Nach der Zugabe von 50 ml Ether und 200 ml Petrolether zum RG, fällt die Zielverbindung in kristalliner Form aus. Diese wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Man erhält die folgende Verbindung mit einem Smp. von 97 - 102°C.

Beispiele A7 und A8

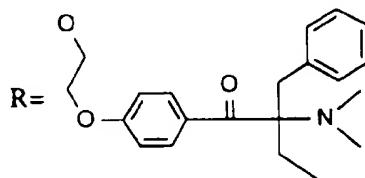
In Analogie zu Beispiel A5 werden die nachstehenden Verbindungen hergestellt



wobei R für die folgenden Reste steht
Beispiel Nr. A7



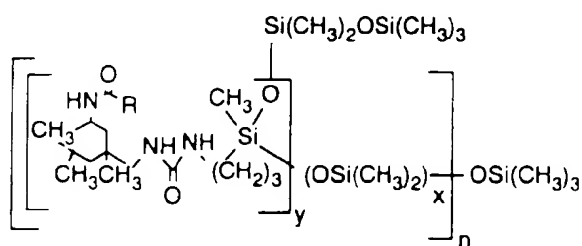
Beispiel Nr. A8



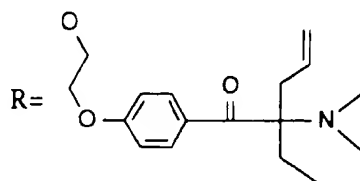
B-Beispiele Herstellung von Makrophotoinitiatoren

Beispiel B1

Herstellung eines oligomeren Photoinitiators



wobei

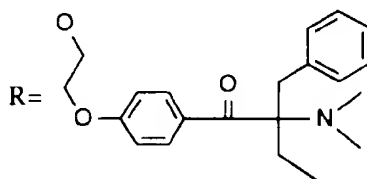


bedeutet, und x:y etwa 27:1 ist, und n 5 ist.

In einer Apparatur gemäss Beispiel A5 werden 0.7 g (1.3 mmol) des Isocyanates aus Beispiel A5, 20 ml trockenes Methylenchlorid und 2.55 g (0.51 mVal NH_2/g) Aminoalkylpolysiloxan KF 8003 (Shin Etsu, Japan) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei RT und 20 Minuten bei 40°C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel am RV entfernt. Der Rückstand wird im Hochvakuum (40°C, 0.001 mbar (0.1 Pa)) von Lösungsmittelresten befreit. Man erhält die Titelverbindung in quantitativer Ausbeute. Im IR-Spektrum ist keine OCN-Bande vorhanden.

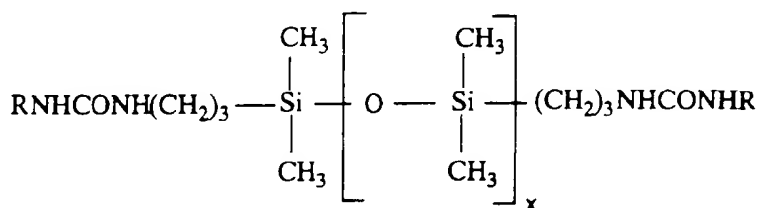
Beispiel B2

In Analogie zu Beispiel B1 wird ein oligomerer Photoinitiator mit der Struktur gemäss Beispiel B1 hergestellt, ausgehend von 0.76 g (1.3 mmol) Isocyanat aus Beispiel A8 und 2.55 g (0.51 mVal NH_2/g) Aminoalkylpolysiloxan KF 8003 (Shin Etsu, Japan), wobei R die folgende Bedeutung hat:



Beispiel B3

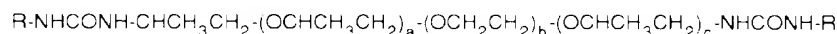
In Analogie zu Beispiel B1 wird ein oligomerer Photoinitiator mit der folgenden Struktur hergestellt, ausgehend von 0.55 g (0.97 mmol) Isocyanat aus Beispiel A8 und 1.47 g (0.7 mVal NH_2/g) Aminoalkylpolysiloxan X-22-161B (Shin Etsu, Japan)



wobei x etwa 38 ist und R dem um das Isocyanat verminderten Rest der Titelverbindung aus Beispiel A8 entspricht

Beispiel B4

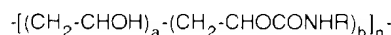
In Analogie zu Beispiel B1 wird eine Lösung von 1,0 g (1,95 mmol) des Isocyanates aus Beispiel A5 in 20 ml trockenem Acetonitril mit 2,24 g (0,84 mVal NH_2 /g) Jeffamine ED 2001 (Texaco, USA) in 30 ml trockenem Acetonitril vermischt und 24 Stunden bei RT gerührt. Nach der Aufarbeitung erhält man 3,2 g (99 %) des nachstehenden Photo-



wobei $a + c = 2,5$ und $b = 40,5$ bedeutet, und R dem um das Isocyanat verminderten Rest der Titelverbindung aus Beispiel A5 entspricht.

Beispiel B5

In einer Apparatur gemäss Beispiel A5 werden unter Stickstoff 1,65 g Polyvinylalkohol (PVA) (Serva® 03/20, Molekulargewicht etwa 13 000) bei 80°C in trockenem NMP gelöst. Dann wird auf RT gekühlt und mit einer Lösung von 1,0 g (1,88 mmol) des Isocyanates aus Beispiel A7 in 10 ml trockenem NMP und mit 5 mg DBTDL als Katalysator versetzt. Dieses Gemisch wird dann für 48 Stunden auf 40°C erwärmt. Nach dieser Zeit ist mit IR kein OCN bei 2250 cm^{-1} nachweisbar. Das RG wird auf RT gekühlt und mit 700 ml Diethylether versetzt, wobei das Produkt ausfällt. Man filtriert, wäscht mit Diethylether nach und trocknet dann im Hochvakuum. Es verbleiben 1,9 g eines weissen Produktes, das gemäss Elementaranalyse 2,20 % S enthält. Das Protonen NMR ist in Übereinstimmung mit der nachfolgenden Struktur:



wobei n etwa 10 und $a/b = 20/1$ ist, und R dem um das Isocyanat verminderten Rest der Titelverbindung aus Beispiel A7 entspricht.

Beispiel B6, B7 und B8

In Analogie zu Beispiel B5 werden zwei Hydroxyalkyl-substituierte Polydimethylsiloxane (KF-6002/KF-6001) und ein Dextran mit dem Isocyanat aus Beispiel A7 umgesetzt. Die nachstehenden Parameter beschreiben diese Verbindungen. Die Ausbeuten betragen bei allen etwa 90 %. Der Schwefelgehalt dieser Verbindungen wird mittels Verbrenungsanalyse bestimmt (letzte Spalte der Tabelle).

Isocyanat aus Beispiel A7	OH-Makromer	Lösungsmittel	S-Gehalt (%) ber. / gef.
0,5 g (0,94 mmol)	KF-6002, Shin-Etsu JP 1,5g (0,63 Val OH/g)	THF	1,50/1,38
0,5 g (0,94 mmol)	KF-6001, Shin-Etsu JP 0,85g (1,1 mVal OH/g)	THF	2,22/2,08

(fortgesetzt)

Isocyanat aus Beispiel A7	OH-Makromer	Lösungsmittel	S-Gehalt (%) ber / gef
0.5 g (0.94 mmol)	Dextran 8, Serva G 2.3 g MG \approx 2 - 12000	DMSO	1.08/0.99

Beispiel B9

In Analogie zu Beispiel B5 werden 3.23 g Collagen (Serva 17440 MG \approx 80.000) während 12 Stunden in DMSO gelöst und dann mit 1.0 g (1.9 mmol) Isocyanat aus Beispiel A8 in 10 ml DMSO versetzt. Nach 72 Stunden Rühren bei RT wird das Reaktionsgemisch mit 500 ml Methanol verdünnt, worauf das Produkt ausfällt. Dies wird abfiltriert und mehrfach mit trockenem THF nachgewaschen. Dann wird im Hochvakuum (0.1 Pa, RT, 72 Stunden) getrocknet. Es verbleiben 2.8 g eines gelb-weißen Produktes, dessen IR-Spektrum und Protonen-NMR im Einklang mit der erwarteten Struktur steht.

Beispiel B10

Herstellung eines Perfluoropolyethermakromers (Fomblin ZDOL TX 1000), beidseitig terminiert mit einem Isophorondiisocyanat-haltigen Photoinitiator

In einem 100 ml Kolben mit Rückflusskühler, Thermometer, Rührer und Stickstoffeinleitungsrohr werden 4.46 g (0.01 mol) des reaktiven Photoinitiators (hergestellt gemäss Beispiel A1 der EP-A-632.329) in 10 g trockenem THF gelöst und mit 5.73 g (0.005 mol) Fomblin ZDOL TX 1000, Mw = 1146 (Ausimont SpA, Milano, Italien) vermischt. Hierzu gibt man 2 mg des Katalysators DBTDL und rührt 72 Stunden bei 40°C. Nach dieser Reaktionszeit kann IR-spektroskopisch kein unumgesetztes Isocyanat mehr nachgewiesen werden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel durch Eindampfen am Rotationsverdampfer entfernt. Es wird ein hochviskoses, farbloses Öl erhalten, das noch im Hochvakuum von Spuren des Lösungsmittels befreit wird. Die Struktur des Produkts wird mittels ¹H-NMR-Spektrum verifiziert.

C-Beispiele: Herstellung von linearen Triblock-Makromeren

Beispiel C1:

In einem braunen Rundkolben mit Rückflusskühler, Rührer und Argon-Einleitungsrohr werden 800 mg (0.2 mmol) Makrophotoinitiator aus Beispiel B6 gemäss der EP-A-632.329 in 4 ml trockenem THF unter Argon gelöst. Hierzu gibt man 2.95 g (20 mmol) frisch destilliertes 2-Hydroxypropylmethacrylat (2-HPMA) und verrührt für 60 Minuten. Der Kolben mit seinem Inhalt wird dann in flüssigen Stickstoff für 10 Minuten getaucht und die gefrorene Lösung für 15 Minuten unter reduziertem Druck (0.004 mbar) entgast. Das Vakuum wird mit Argon entspannt und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und 15 Minuten mit Argon begast. Nach Filtration durch Filter mit 0.45 µm Porengrosse werden saubere Polypropylen-Formen unter Stickstoff mit dieser Lösung gefüllt (etwa 200 µl Lösung pro Form), verschlossen und für 20 Minuten mit UV-Licht (12 mW/cm²) bestrahlt. Die Formen mit der hochviskosen Polymerlösung werden dann im Trockenschrank bei 40°C von THF befreit. Es verbleiben klare, durchsichtige Scheibchen (Disks), die in Ethanol löslich sind. Das Mw des Triblock-Makromeren gemäss GPC-Analyse ist 18700. Dabei fällt auf, dass das GPC ausschliesslich die Bildung des Triblock-Copolymeren zeigt und dass dabei kein Homopolymer des eingesetzten Vinylmonomeren als Nebenprodukt beobachtet wird.

Beispiel C2:

In Analogie zu Beispiel C1 werden 1.96 g (0.5 mmol) Siloxan-Makrophotoinitiator B6 gemäss EP-A-632.329 in 4 ml trockenem THF unter Inertgasatmosphäre gelöst. Hierzu gibt man 720 mg (5 mmol) frisch destilliertes 2-HPMA und rührt für 60 Minuten. Die nachfolgende Probenpräparation ist gleich wie in Beispiel C1. Das Mw von diesem Triblock-Makromer entspricht gemäss GPC-Analyse 7800. Dabei fällt auf, dass das GPC ausschliesslich die Bildung des Triblock-Copolymeren zeigt und dass dabei kein Homopolymer des eingesetzten Vinylmonomeren als Nebenprodukt beobachtet wird.

Beispiele C3 bis C9

Entsprechend Beispiel C1 werden weitere Triblock-Makromere mit unterschiedlichen Makrophotoinitiatoren (siehe B-Beispiele) sowie mit unterschiedlicher Art und Zusammensetzung der Comonomere hergestellt. Die nachfolgende tabellarische Aufstellung enthält die wichtigsten Parameter (die Abkürzungen haben die folgenden Bedeutungen: HEMA = 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-HPMA = 2-Hydroxypropylmethacrylat, PME 400 = Polyethylenglykol(Mw 400) methacrylat, NVP = N-Vinyl-2-pyrrolidon).

Beispiel C3	
Makroinitiator ("MI"):	B10 gemäss EP-A-632329
Comonomer:	HEMA.
Verhältnis MI/Comonomer (mol/mol):	1:13
Lösungsmittel, Konzentration:	Ethanol, 33 %.
Bestrahlungszeit (Minuten):	20.
Mw des Produktes gemäss GPC:	3547

Beispiel C4	
Makroinitiator ("MI"):	B10 gemäss EP-A-632329
Comonomer:	PME 400.
Verhältnis MI/Comonomer (mol/mol):	1:100.
Lösungsmittel, Konzentration:	THF, 50 %.
Bestrahlungszeit (Minuten):	25.
Mw des Produktes gemäss GPC:	39620.

Beispiel C5	
Makroinitiator ("MI"):	B6 gemäss EP-A-632329
Comonomer:	HEMA.
Verhältnis MI/Comonomer (mol/mol):	1:10.
Lösungsmittel, Konzentration:	THF, 50 %.
Bestrahlungszeit (Minuten):	25.
Mw des Produktes gemäss GPC:	13590.

Beispiel C6	
Makroinitiator ("MI"):	B2 gemäss EP-A-632329
Comonomer:	2-HPMA.
Verhältnis MI/Comonomer (mol/mol):	1:35.
Lösungsmittel, Konzentration:	THF, 35 %.
Bestrahlungszeit (Minuten):	20.
Mw des Produktes gemäss GPC:	26600

Beispiel C7	
Makroinitiator ("MI"):	B2 gemäss EP-A-632329
Comonomer:	PME 400.
Verhältnis MI/Comonomer (mol/mol):	1:100.
Lösungsmittel, Konzentration:	THF, 50 %.
Bestrahlungszeit (Minuten):	25.
Mw des Produktes gemäss GPC:	97651

Beispiel C8:	
Makroinitiator ("MI")	B10.
Comonomer	2-HPMA.
Verhältnis MI/Comonomer (mol/mol)	1:6.
Lösungsmittel, Konzentration:	THF, 30 %.
Bestrahlungszeit (Minuten)	20.
Mw des Produktes gemäss GPC	1900.

Beispiel C9:	
Makroinitiator ("MI").	B4.
Comonomer	NVP.
Verhältnis MI/Comonomer (mol/mol)	1:10.
Lösungsmittel, Konzentration	Ethanol, 30 %.
Bestrahlungszeit (Minuten).	20.
Mw des Produktes gemäss GPC	2960.

Beispiel C10:

2.0 g Makroinitiator aus Beispiel B3 werden in 3 ml trockenem THF unter Stickstoff gelöst. 2 g dieser Lösung werden mit 0.9 g (8 mmol) frisch destilliertem NVP vermischt und für 30 Minuten mit Stickstoff begast. Dann werden saubere Polypropylen-Formen unter Stickstoff mit dieser Lösung gefüllt (etwa 200 µl Lösung pro Form), verschlossen und für 10 Minuten mit UV-Licht (12.5 mW/cm²) bestrahlt. Die Formen mit der hochviskosen Polymerlösung werden dann im Trockenschrank bei 40°C vom THF befreit. Es verbleiben klare, leicht gelbe Scheiben (Disks) die in Ethanol löslich sind. Das Mw beträgt gemäss GPC etwa 5800.

Beispiel C11:

In Analogie zu Beispiel C10 werden transparente, leicht opake Disks hergestellt aus einem Gemisch von 2.0 g Makroinitiator aus Beispiel B3 und 0.9 g (8.15 mmol) Dimethylacrylamid (DMA). Mw dieses Triblock-Makromeren entspricht gemäss GPC 5560.

D-Beispiele: Herstellung von vernetzten Disks oder Linsen

Beispiel D1:

2.0 g (0.5 mmol) Makrophotoinitiator gemäss B6 von EP-A-632329 werden in einem 20 ml Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre in 3 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 2.6 g (0.02 mol) HEMA und 0.4 g (6%) Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) als Vernetzer wird die Reaktionsmischung während 2 Stunden unter Stickstoff gerührt. Die Lösung wird dann mit flüssigem Stickstoff eingefroren und im Hochvakuum (0.004 mbar) für 15 Minuten entgast. Die nachfolgende Probenpräparation sowie die Polymerisation werden innerhalb einer Glove Box unter Sauerstoffausschluss durchgeführt. Die Reaktionsmischung wird erst 15 Minuten gerührt, dann mikrofiliert (0.45 µm Filter) und anschliessend in Propylenformen eingefüllt. Es können sowohl Kontaktlinsenformen als auch Formen für runde Scheiben (Disks) verwendet werden. Die geschlossenen Formen werden in einem dafür eingerichteten UV-Ofen für 20 Minuten bei einer UV-Intensität von 12.5 mW/cm² bestrahlt. Die fertigen Disks oder Linsen werden in Ethanol 24 Stunden extrahiert und im Hochvakuum bei 40°C und 10⁻³ Torr getrocknet. Die Disks zeigen einen E-Modul von 2.1 MPa und eine Sauerstoffdurchlässigkeit von 98 Barrers.

Beispiel D2:

In Analogie zu Beispiel D1 werden Linsen und Disks hergestellt aus 2.0 g (0.5 mmol) Makroinitiator von Beispiel B6 gemäss EP-A-632329, 1.3 g (10 mmol) HEMA, 0.23 g (6.5%) EGDMA und 3 ml Isopropanol.

Beispiel D3

In Analogie zu Beispiel D1 werden Linsen hergestellt aus 1 g (0,25 mmol) Makroinitiator von Beispiel B6 gemäss EP-A-632329, 1 g (10 mmol) DMA, 0,2 g (9 %) EGDMA und 2,2 g Isopropanol.

Beispiel D4

In Analogie zu Beispiel D1 werden Linsen hergestellt aus 3,45 g Makroinitiator aus Beispiel B1, 5,95 g 3-(Trimethylsiloxy)-silylpropylmethacrylat (TRIS), 0,6 g NVP und 0,5 g (4,75 %) EGDMA, wobei TRIS und NVP als Lösungsmittel für den entsprechenden Makroinitiator dienen.

Beispiel D5

In Analogie zu Beispiel D1 werden Disks hergestellt aus 3,92 g (1 mmol) Makroinitiator aus Beispiel B3, 3,92 g (8 mmol) PME 400, und 0,5 g (6 %) EGDMA. THF (5 ml) wird als Lösungsmittel verwendet.

Beispiel D6

In Analogie zu Beispiel D1 werden Disks hergestellt aus 1,0 g (0,5 mmol) Makroinitiator aus Beispiel B10, 0,28 g (2,5 mmol) NVP, 0,1 g (7,2 %) EGDMA und 1 g THF.

Die nachfolgende Übersicht zeigt die Eigenschaften der resultierenden Linsen und Disks.

Beispiel	Wasseraufnahme (%)	E-Modul (MPa)	Bruchdehnung (%)
D2	25,2	2,8	140
D3	39,1	3,6	69
D4	5,2	0,1	97,4
D5	41,1	0,8	144
D6	4,0	3,0	74

Beispiel D7

2,5 g (0,3 mmol) Makroinitiator aus Beispiel B5 gemäss der EP-A-632329 werden in 4 ml trockenem Ethanol unter Stickstoff gelöst. Hierzu gibt man 2,4 g (0,018 mol) frisch destilliertes HEMA und 0,4 g (7,5 %) des Vernetzers EGDMA. Die Reaktionsmischung wird dann während 30 Minuten unter Stickstoff gerührt und anschliessend für 15 Minuten mit Stickstoff begast. Dann wird die Lösung in eine Flasche filtriert (Porengrosse 0,45 µm). Unter Stickstoff werden saubere Polypropylen-Formen mit Lösung gefüllt (200 µl pro Form), die Formen werden geschlossen und für 25 Minuten mit UV-Licht bestrahlt. Die Formen werden geöffnet und die Formhälften, enthaltend die Linsen, in ein Ethanolbad eingelegt, wobei die Linsen sich von den Formhälften lösen. Die Linsen werden dann noch 24 Stunden in Ethanol extrahiert und anschliessend im Hochvakuum (10^{-4} Torr) getrocknet. Nach Autoklavierung werden die Linsen analysiert. Die Linsen weisen eine Sauerstoffdurchlässigkeit von 91,3 Barrers auf und Kontaktwinkel von 110° (advancing) und 102° (receding).

Beispiel D8

0,16 g Makrophotoinitiator aus Beispiel B5 werden unter Stickstoff in 0,82 g einer Lösung von N-Methylpyrrolidon (NMP) in DMSO (70:12) gelöst. Hierzu gibt man 20 µg des Vernetzers EGDMA und begast dann für 20 Minuten mit Stickstoff. Dann wird die Lösung in eine Flasche filtriert (Teflonfilter mit Porengrosse 0,45 µm). Unter Stickstoff werden saubere PP-Formen mit dieser Lösung gefüllt (180 - 200 µl pro Form), die Formen werden geschlossen und für 30 Minuten mit UV-Licht bestrahlt (12 mW/cm²). Die Formen werden geöffnet und die Formhälften, enthaltend die Linsen, in ein Ethanolbad eingelegt, wobei die durchsichtigen, schwach gelben Linsen sich von den Formhälften lösen. Die Linsen werden dann noch 24 Stunden in Ethanol extrahiert und anschliessend im Vakuum getrocknet.

Beispiel D9

In Analogie zu Beispiel D8 werden Kontaktlinsen hergestellt aus 0,1 g Makrophotoinitiator aus Beispiel B5, 0,5 g DMSO, 0,4 g NVP und 20 µg EGDMA.

Beispiel D10

0,25 g Makrophotoinitiator aus Beispiel B8 werden in 0,5 g trockenem DMSO unter Stickstoff gelöst. Hierzu gibt man 0,25 g HEMA und 20 µg des Vernetzers EGDMA. Anschliessend wird für 30 Minuten mit Stickstoff begast. Dann wird die Lösung filtriert (Porengrosse 0,45 µm) und unter Stickstoff in saubere PP-Formen gefüllt. Es wird wie in Beispiel D8 bestrahlt und aufgearbeitet.

Die nachfolgende Tabelle gibt Aufschluss über die Parameter der so hergestellten Kontaktlinsen (wobei "Strain" auch "Bruchdehnung" genannt wird).

Beispiel	Wasseraufnahme(%)	Strain (%)	E-Modul (MPa)
D8	178	490	0,04
D9	441	73	0,24
D10	19	67	0,52

Beispiel D11

Die Polymerisation wird analog zu Beispiel D8 durchgeführt mit der folgenden Zusammensetzung: Makroinitiator von Beispiel B4 (20%), DMA (20%), TRIS (5%), EGDMA (5%). Anstelle von NMP und DMSO wird die Polymerisation in Ethanol (40%) durchgeführt. Die Linsen zeigen eine Wasseraufnahme von 160% und einen E-Modul von 0,34 MPa.

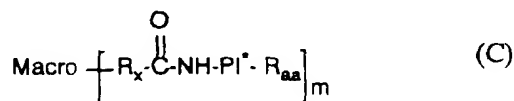
Beispiel D12

2,5 g des in Beispiel C5 beschriebenen Triblockcopolymeren - bestehend aus zentralem Polysiloxanblock und zwei terminalen Poly-HEMA - Blöcken - werden unter trockenem Stickstoff in 3,5 ml trockenem THF gelöst und mit 0,08 g 2-Isocyanatoethylmethacrylat (IEM) sowie 5 mg Dibutylzinndiäurat versetzt. Die Mischung wird 24 Stunden bei 40°C gerührt, bis alles IEM reagiert hat (IR-Spektrum). Dann wird durch Zusatz von 0,25 g DMA sowie von 150 mg Irgacure 184 als Photoinitiator eine Kontaktlinsenformulierung zubereitet. Gemäss Beispiel D1 wird diese Formulierung zur Herstellung von weichen Kontaktlinsen verwendet. Nach der Autoklavierung zeigen die so erhaltenen Kontaktlinsen eine Sauerstoffpermeabilität von 87 barrers.

Patentansprüche

1. Polymer, bei dem es sich um das Polymerisationsprodukt eines polymerisationsfähigen Gemisches handelt, das die folgenden Bestandteile enthält:

a) ein Makromer der Formel C



worin Macro für einen m-wertigen Rest eines Makromeren steht, von dem die Anzahl von m Gruppen R_x-H entfernt ist.

R_x unabhängig voneinander für eine Bindung, -O-, -NR_N- oder -S- steht, worin R_N für Wasserstoff oder Niederalkyl steht.

PI* für einen zweiwertigen Rest eines Photoinitiators steht.

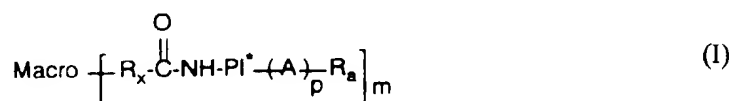
R_{aa} für den Teil eines Photoinitiators steht, der bei einer Aufspaltung des Photoinitiators das weniger reaktive Radikal bildet, und

m für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht.

b) ein copolymerisierbares Vinylmonomer und

c) einen Vernetzer

2. Polymer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer eine copolymerisierbare oligoolefinische Verbindung ist
3. Polymer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer eine oligofunktionelle Verbindung ist, die mit reaktiven Gruppen coreaktiv ist, die im copolymerisierbaren Vinylmonomer enthalten sind
4. Polymer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einige der copolymerisierbaren und bereits copolymerisierten Vinylmonomere in einem der Polymerisation nachgeschalteten Schritt so modifiziert werden, dass sich die modifizierten copolymerisierten Vinylmonomere vernetzen lassen.
5. Segmentiertes Copolymer der Formel I



worin Macro für einen m-wertigen Rest eines Makromeren steht, von dem die Anzahl von m Gruppen $\text{R}_x\text{-H}$ entfernt ist.

R_x unabhängig voneinander für eine Bindung -O-, - NR_N - oder -S- steht, worin R_N für Wasserstoff oder Niederalkyl steht,

PI^* für einen zweiwertigen Rest eines Photoinitiators steht.

A für einen bivalenten, substituierten 1,2-Ethylenrest steht, der sich von einem copolymerisierbaren Vinylmonomer dadurch ableitet, dass die Vinyl-Doppelbindung durch eine Einfachbindung ersetzt ist.

Jedes R_a unabhängig voneinander für eine einwertige Gruppe steht, die geeignet ist, als Kettenabbrucher einer Polymerisation zu dienen.

p unabhängig von m für eine ganze Zahl von 3 bis 500 steht und

m für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht.

6. Copolymer der Formel I gemäss Anspruch 5, worin m für zwei steht und die beiden Gruppen, die an den Bestandteil "Macro" gebunden sind, terminal an "Macro" gebunden sind, so dass es sich um ein Triblockcopolymer handelt.
7. Copolymer der Formel I gemäss Anspruch 5, worin die Anzahl von m Gruppen, die an den Bestandteil "Macro" gebunden sind, ausschliesslich pendent an "Macro" gebunden sind, so dass es sich um ein Kammpolymer handelt.
8. Copolymer der Formel I gemäss Anspruch 5, worin "Macro" für ein cyclisches Makromer steht und die Anzahl von m Gruppen, die an den Bestandteil "Macro" gebunden sind, pendent an "Macro" gebunden sind, so dass es sich um ein Stempolymer handelt.
9. Copolymer gemäss Anspruch 6, worin Macro für den Rest eines Polysiloxans oder eines fluorierten Polyethers steht und der Teil A von einem hydrophilen Vinylmonomer abgeleitet ist, das eine reaktive Gruppe aufweist.
10. Copolymer gemäss Anspruch 9, worin es sich bei der reaktiven Gruppe um Hydroxy oder Isocyanato handelt.
11. Copolymer gemäss Anspruch 10, worin das Vinylmonomer ein Hydroxy-niederalkyl(meth)acrylat oder ein Isocyanato-niederalkyl(meth)acrylat ist.
12. Copolymer gemäss Anspruch 6, worin Macro für den Rest eines Polysiloxans oder eines fluorierten Polyethers steht und der Teil A von einem hydrophilen Vinylmonomer abgeleitet ist, das keine reaktive Gruppe aufweist.
13. Copolymer gemäss Anspruch 12, worin das Vinylmonomer ein Vinylactam ist.
14. Copolymer gemäss Anspruch 6, worin Macro für den Rest eines hydrophilen Makromeren steht und der Teil A von einem hydrophoben Vinylmonomer abgeleitet ist.
15. Formkörper enthaltend ein Polymer gemäss Anspruch 1

16. Formkörper gemäss Anspruch 15, bei dem es sich um eine Kontaktlinse handelt

17. Verwendung eines Polymeren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung eines Formkörpers

18. Verwendung gemäss Anspruch 17, wobei es sich bei dem Formkörper um eine Kontaktlinse handelt

19. Verfahren zur Herstellung einer Kontaktlinse, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polymer gemäss Anspruch 1 in Form einer Kontaktlinse hergestellt oder in die Form einer Kontaktlinse übergeführt wird

20. Verfahren zur Herstellung eines Polymeren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten a), b) und c) gemäss Anspruch 1 copolymerisiert und vernetzt werden

oder dadurch dass die Komponenten a) und b) gemäss Anspruch 1 copolymerisiert werden und die erhaltene Verbindung der Formel I, gemäss Anspruch 5, durch Umsetzung mit einer oligofunktionellen Verbindung, die Gruppen enthält, die mit im $-(A)_p$ -Teil enthaltenen reaktiven Gruppen coreaktiv sind, vernetzt wird,

oder dadurch dass die Komponenten a) und b) gemäss Anspruch 1 copolymerisiert werden, zumindest einige der copolymerisierbaren und bereits copolymerisierten Vinylmonomere in einem der Polymerisation nachgeschalteten Schritt so modifiziert werden, dass sich die modifizierten copolymerisierten Vinylmonomere vernetzen lassen und dass sodann vernetzt wird

21. Verfahren zur Herstellung eines Copolymeren der Formel I, gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Makromer der Formel C, wie in Anspruch 1 definiert, mit p Moläquivalenten eines Vinylmonomeren umgesetzt wird

Claims

1. A polymer, which is the polymerisation product of a polymerisable mixture that comprises the following components

a) a macromer of formula C



wherein Macro is an m-valent radical of a macromer from which the number m of groups $\text{R}_x\text{-H}$ has been removed,

each R_x , independently of the others, is a bond, $-\text{O}-$, $-\text{NR}_N-$ or $-\text{S}-$ wherein R_N is hydrogen or lower alkyl, PI^* is a bivalent radical of a photoinitiator,

R_{aa} is the moiety of a photoinitiator that forms the less reactive free radical on cleavage of the photoinitiator, and

m is an integer from 1 to 100.

b) a copolymerisable vinyl monomer and

c) a crosslinker

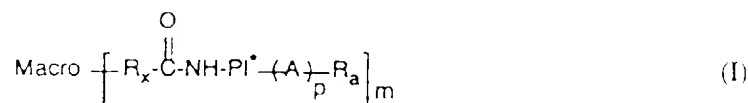
2. A polymer according to claim 1, wherein the crosslinker is a copolymerisable oligo-olefinic compound

3. A polymer according to claim 1, wherein the crosslinker is an oligofunctional compound that is co-reactive with reactive groups present in the copolymerisable vinyl monomer

4. A polymer according to claim 1, wherein at least some of the copolymerisable and already copolymerised vinyl monomers are so modified in a step subsequent to the polymerisation that the modified copolymerised vinyl mon-

omers can be crosslinked

5. A segmented copolymer of formula I



wherein Macro is an m-valent radical of a macromer from which the number m of groups R_x-H has been removed.

each R_x independently of the others is a bond -O-, -NR_N- or -S- wherein R_N is hydrogen or lower alkyl.

PI* is a bivalent radical of a photoinitiator.

A is a substituted bivalent 1,2-ethylene radical derivable from a copolymerisable vinyl monomer by replacing the vinyl double bond by a single bond.

each R_a independently of the others is a monovalent group that is suitable to act as a polymerisation chain-reaction terminator, and

p, independently of m, is an integer from 3 to 500, and

m is an integer from 1 to 100.

6. A copolymer of formula I according to claim 5, wherein m is 2 and the two groups bonded to the component "Macro" are terminally bonded to "Macro" so that it is a tri-block copolymer.

7. A copolymer of formula I according to claim 5, wherein the number m of groups that are bonded to the component "Macro" are bonded exclusively pendants to "Macro" so that it is a comb polymer

8. A copolymer of formula I according to claim 5, wherein "Macro" is a cyclic macromer and the number m of groups that are bonded to the component "Macro" are bonded pendants to "Macro" so that it is a star polymer

9. A copolymer according to claim 6, wherein Macro is the radical of a polysiloxane or of a fluorinated polyether and the moiety A is derived from a hydrophilic vinyl monomer having a reactive group.

10. A copolymer according to claim 9, wherein the reactive group is hydroxy or isocyanato

11. A copolymer according to claim 10, wherein the vinyl monomer is a hydroxy-lower alkyl (meth)acrylate or an isocyanato-lower alkyl (meth)acrylate.

12. A copolymer according to claim 6, wherein Macro is the radical of a polysiloxane or of a fluorinated polyether and the moiety A is derived from a hydrophilic vinyl monomer having no reactive group.

13. A copolymer according to claim 12, wherein the vinyl monomer is a vinyl-lactam

14. A copolymer according to claim 6, wherein Macro is the radical of a hydrophilic macromer and the moiety A is derived from a hydrophobic vinyl monomer

15. A moulding comprising a polymer according to claim 1

16. A moulding according to claim 15 which is a contact lens

17. The use of a polymer according to claim 1 in the production of a moulding

18. Use according to claim 17, wherein the moulding is a contact lens

19. A process for the production of a contact lens wherein a polymer according to claim 1 is produced in the form of a contact lens or is converted into the form of a contact lens

20. A process for the preparation of a polymer according to claim 1 wherein

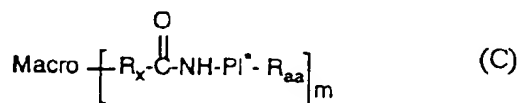
the components a), b) and c) according to claim 1 are copolymerised and crosslinked, or the components a) and b) according to claim 1 are copolymerised and the resulting compound of formula I, according to claim 5, is crosslinked by reaction with an oligofunctional compound containing groups that are co-reactive with reactive groups present in the $-(A)_p-$ moiety or the components a) and b) according to claim 1 are copolymerised, at least some of the copolymerisable and already copolymerised vinyl monomers are so modified in a step subsequent to the polymerisation that the modified copolymerised vinyl monomers can be crosslinked, and then crosslinking is carried out.

21. A process for the preparation of a copolymer of formula I according to claim 5, wherein a macromer of formula C as defined in claim 1, is reacted with p mol equivalents of a vinyl monomer.

Revendications

1. Un polymère qui est le produit de polymérisation d'un mélange polymérisable qui comprend les composants suivants:

a) un macromère de formule C



où macro signifie un reste m-valent d'un macromère dont on a éliminé le nombre m de groupes $\text{R}_x\text{-H}$.

chaque R_x indépendamment l'un de l'autre, signifie une liaison, $-\text{O}-$, $-\text{NR}_N-$ ou $-\text{S}-$, où R_N signifie l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur.

PI^* signifie un reste bivalent d'un photoinitiateur,

R_{aa} signifie le reste d'un photoinitiateur, qui forme le radical le moins réactif lors du clivage du photoinitiateur, et

m signifie un nombre entier de 1 à 100.

b) un monomère vinylique copolymérisable, et

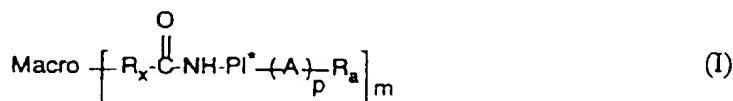
c) un agent de réticulation.

2. Un polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de réticulation est un composé oligooléfinique copolymérisable.

3. Un polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de réticulation est un composé oligofonctionnel, qui est coréactif avec des groupes réactifs qui sont contenus dans le monomère vinylique copolymérisable.

4. Un polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins plusieurs des monomères vinyliques copolymérisables et déjà copolymérisés sont modifiés dans une étape après la polymérisation, de sorte que les monomères vinyliques copolymérisés modifiés puissent être réticulés.

5. Un copolymère segmenté de formule I



où macro signifie un reste m-valent d'un macromère dont on a éliminé le nombre m de groupes R_x-H

- chaque R_x indépendamment l'un de l'autre signifie une liaison $-O-$ $-NR_N-$ ou $-S-$ où R_N signifie l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur
- 5 PI^* signifie un reste bivalent d'un photoinitiateur.
- A signifie un reste 1,2-éthylène bivalent substitué qui est dérivé d'un monomère vinylique copolymérisable, de sorte que la double liaison vinylique est remplacée par une simple liaison.
- chaque R_H indépendamment l'un de l'autre signifie un groupe monovalent qui est approprié pour servir d'interrupteur de la chaîne d'une polymérisation.
- 10 p indépendamment de m signifie un nombre entier de 3 à 500, et
- m signifie un nombre entier de 1 à 100

6. Un copolymère de formule I selon la revendication 5, où m signifie 2 et les deux groupes qui sont liés au composant "macro" sont liés à l'extrémité au "macro", pour former un copolymère triséquencé
- 15 7. Un copolymère de formule I selon la revendication 5, où le nombre m de groupes qui sont liés au composant "macro" sont liés exclusivement latéralement au "macro" pour former un polymère peigné.
8. Un copolymère de formule I selon la revendication 5, où "macro" signifie un macromère cyclique et le nombre m de groupes qui sont liés au composant "macro" sont liés latéralement au "macro" pour former un polymère étoilé
- 20 9. Un copolymère selon la revendication 6, où macro signifie le reste d'un polysiloxane ou d'un polyéther fluoré et le reste A est dérivé d'un monomère vinylique hydrophile qui comporte un groupe réactif.
- 25 10. Un copolymère selon la revendication 9, où le groupe réactif est un groupe hydroxy ou isocyanate.
11. Un copolymère selon la revendication 10, où le monomère vinylique est un (méth)acrylate d'hydroxy-alkyle inférieur ou un (méth)acrylate d'isocyanatealkyle inférieur
- 30 12. Un copolymère selon la revendication 6, où macro signifie le reste d'un polysiloxane ou d'un polyéther fluoré et le reste A est dérivé d'un monomère vinylique hydrophile qui ne comporte pas de groupe réactif
13. Un copolymère selon la revendication 12, où le monomère vinylique est un vinylactame.
- 35 14. Un copolymère selon la revendication 6, où macro signifie le reste d'un macromère hydrophile et le reste A est dérivé d'un monomère vinylique hydrophobe
15. Un moulage contenant un polymère selon la revendication 1.
- 40 16. Un moulage selon la revendication 15, qui est une lentille de contact.
17. Utilisation d'un polymère selon la revendication 1, pour la préparation d'un moulage
18. Utilisation selon la revendication 17, où le moulage est une lentille de contact.
- 45 19. Un procédé de préparation d'une lentille de contact, caractérisé en ce qu'on prépare un polymère selon la revendication 1 sous forme d'une lentille de contact ou on le transforme sous forme d'une lentille de contact
- 50 20. Un procédé de préparation d'un polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que les composants a), b) et c) selon la revendication 1 sont copolymérisés et réticulés.

ou bien en ce que les composants a) et b) selon la revendication 1 sont copolymérisés et le composé obtenu de formule I, selon la revendication 5, est réticulé par réaction avec un composé oligofonctionnel qui contient des groupes qui sont coréactifs avec les groupes réactifs contenus dans le reste $-(A)_p$

55 ou bien en ce que les composants a) et b) selon la revendication 1 sont copolymérisés, au moins certains des monomères vinyliques copolymérisables et déjà copolymérisés sont modifiés dans une étape après la polymérisation, de sorte que les monomères vinyliques copolymérisés modifiés puissent être réticulés et en ce que la réticulation est ensuite effectuée

21. Un procédé de préparation d'un copolymère de formule I selon la revendication 5 caractérisé en ce qu'un macromère de formule C tel que défini à la revendication 1, est mis à réagir avec p équivalents molaires d'un monomère vinylique.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

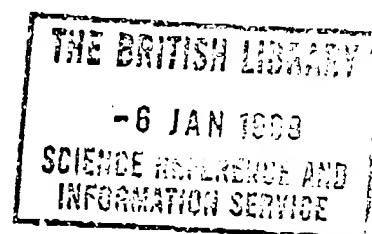
55



PATENT NO EP (UK).....

0800657

TRANSLATION OF EUROPEAN PATENT (UK)
UNDER SECTION 77 (6) (a)



Agent

Gunnar Andersson Folkington
Vikingside, Solihull
Dorset, Dorset

Patents Form 54/77

Patents Act 1977
(Rule 90) S.C.C. 1993

RECEIVED BY HAND

The
**Patent
Office**

54/77

**Filing a translation in connection with a
European patent or a European patent
application**

(See the notes on the back of this form)

The Patent Office

Cardiff Road
Newport
Gwent NP9 1RH

1.	Your reference	CLV-20674/A
2.	European patent application or publication number of application (or International publication number (see note (d)))	0 800 657
3.	Full name and address of the or of each applicant for or proprietor of the European patent (UK)	Novartis AG Schwarzwaldallee 215 4058 Basel Switzerland
	Patents ADP number (if you know it)	
4.	What kind of translated document listed at note (c) are you sending with this form?	1 (i)
	(answer by writing 1(i), 1(ii), 1(iii) or 2)	
5.	Date when the European Patent (UK) was granted or amended	25th November 1998
	(see note (f))	
6.	Full name, address and postcode in the United Kingdom to which all correspondence relating to this form and translation should be sent	B.A. Yorke & Co., Coomb House, 7 St. John's Road, ISLEWORTH, Middlesex TW7 6NH
	Patents ADP number (if you know it)	
7.	Do you want the address in part 6 above to be the address for service recorded on the Register or to replace the address for service currently on the Register?	Yes
	(If so then write 'YES')	
8.	Signature	Date
	B.A. Yorke & Co.	11th December 1998
9.	Name and daytime telephone number of person to contact in the United Kingdom	Mrs E. Cheetham 0181-560 5847

IN THE MATTER OF
European Patent (UK)
No. 0 800 657

I, SALLY LESLEY HEDLEY, B.A., M.I.L., M.I.T.I., of 29 Parkholme Road, London E8 3AG, do hereby declare that I am the translator of European Patent Specification No. 0 800 657 and certify that the following is a true translation to the best of my knowledge and belief.

Sally Hedley

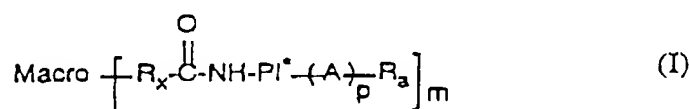
Sally Hedley

Dated this 9th day of December, 1998.

- 1 -

The invention relates to novel polymers based on segmented copolymers, for example block copolymers, that are suitable especially for the production of mouldings, and also to mouldings comprising such polymers, and to the use of the polymers in the production of mouldings and to methods of producing the polymers and the mouldings. Preferred mouldings are ophthalmic lenses, especially contact lenses. The polymers are distinguished from known polymers *inter alia* by the fact that they contain radicals of photo-initiators incorporated at the interfaces of the blocks. The coupling of the blocks is carried out in a photochemical reaction that allows the segment length of the terminal or pendant polymer blocks being grown on to be substantially controlled. According to the invention a segmented copolymer is to be understood as being a block copolymer, graft copolymer, especially a comb copolymer or star copolymer.

The segmented copolymers according to the invention correspond to the general formula I



wherein Macro is an m-valent radical of a macromer from which the number m of groups $\text{R}_x\text{-H}$ has been removed,

each R_x , independently of the others, is a bond, $-\text{O}-$, $-\text{NR}_N-$ or $-\text{S}-$ wherein R_N is hydrogen or lower alkyl,

PI^* is a bivalent radical of a photoinitiator,

A is a substituted bivalent 1,2-ethylene radical derivable from a copolymerisable vinyl monomer by replacing the vinyl double bond by a single bond,

each R_a , independently of the others, is a monovalent group that is suitable to act as a polymerisation chain-reaction terminator, and

p, independently of m, is an integer from 3 to 500, and

m is an integer from 1 to 100.

The segmented copolymers of formula I according to the invention may be built up from the following constituents:

a macromer of formula A:



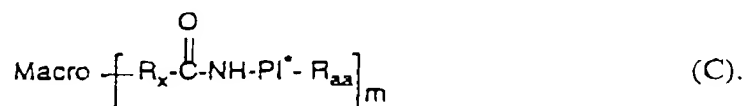
- 2 -

wherein Macro, R_x and m are as defined above except that R_x is other than a bond, secondly a photoinitiator of formula B



wherein PI^* is as defined above and R_{aa} is the moiety of a photoinitiator that forms the less reactive free radical on cleavage of the photoinitiator, and thirdly a vinyl monomer incorporated as component "A" into the segmented copolymer, wherein A is as defined above.

The macromer of formula A suitable according to the invention has a number m of groups $-R_x\text{H}$, which groups are hydroxy groups (including those that are a component of a carboxy group $-\text{COOH}$), amino groups or lower alkylamino groups (including those that are a component of an amide group $-\text{CONR}_N$) or mercapto groups. Those groups are co-reactive with the isocyanate group of the photoinitiator of formula B. A macromer of formula A is suitably reacted with m mol equivalents of the photoinitiator of formula B to form a macromer of formula (C)



The macromer of formula C so formed, which contains m photoinitiators of formula B bonded *via* a bridge $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{NR}_N-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{CO}-\text{NR}_N-\text{CO}-\text{NH}-$ or $-\text{S}-\text{CO}-\text{NH}-$, is reacted in a further step with p mol equivalents of a vinyl monomer incorporated as component "A" into the copolymer of formula I. Chain-reaction termination is effected, for example, by the less reactive free radical of the photoinitiator R_{aa} of formula B or by other suitable chain-reaction terminators present in the reaction mixture under the reaction conditions, such as H free radicals or OH free radicals or free radicals formed from solvents. The symbol R_p is preferably the component R_{aa} of the photoinitiator of formula B.

The definition "bond" for R_x is applicable only in the case where an OH group in the macromer is present as a component of a COOH group. A COOH group reacts with an isocyanate group with the removal of CO_2 and with the formation of a bond $-\text{CO}-\text{NH}-$. Only in that case is R_x a bond in the reaction product, but not in a starting material

- 3 -

containing the group " R_x-H ".

The index p is preferably a number from 5 to 200, especially a number from 10 to 100.

The index m is preferably a number from 2 to 15, especially a number from 2 to 5.

The groups bonded to the macromer of formula A, of which, depending on the meaning of the index m , there may be from 1 to 100, are either terminal or pendant, or terminal and pendant.

In an especially preferred embodiment, the macromer of formula A has two terminal groups R_xH . A segmented copolymer of formula I according to the invention formed therefrom, that is to say a block copolymer of formula I, is also especially preferred and is referred to in this invention as a tri-block copolymer: the central block is formed by the macromer to which two photoinitiators are bonded, and the two terminal blocks are formed essentially by the bivalent radical A.

In another preferred embodiment, the macromer of formula A has only pendant groups R_xH . A segmented copolymer of formula I according to the invention formed therefrom, that is to say a graft copolymer of formula I, is also preferred and is referred to in this invention as a comb polymer: the back or ridge of the comb is formed by the macromer, to which several photoinitiators are bonded in pendant manner, and the tines or teeth of the comb are formed essentially by the bivalent radicals A, which are bonded *via* the radical of the photoinitiator.

In another preferred embodiment, a cyclic macromer of formula A has pendant groups R_xH . A segmented copolymer of formula I according to the invention formed therefrom, that is to say a graft copolymer of formula I, is also preferred and is referred to in this invention as a star polymer: the central point of the star is formed by the macromer, to which several photoinitiators are bonded in pendant manner, and the arms of the star are formed essentially by the bivalent radicals A, which are bonded *via* the radical of the photoinitiator.

It is significant that all the copolymers of formula I according to the invention, and the crosslinked polymers obtainable therefrom, differ from conventional copolymers and polymers in a surprising manner in respect of their properties. One reason for this is

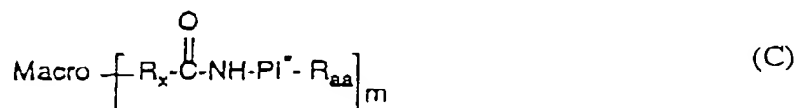
- 4 -

because the chain length of the vinyl monomers (see $-(A)_p-$ in formula I) can be substantially controlled in accordance with the invention. Also, the copolymers of formula I are surprisingly free, or at least substantially free, of the homopolymers of the respective vinyl monomer used, such as are frequently formed with other free radical macroinitiators described in the literature. These advantageous properties are transferred to the polymers according to the invention in the course of their preparation.

The segmented copolymers according to the invention may be reacted or further processed selectively to produce secondary products. Attention is drawn especially to the fact that the uncrosslinked copolymers of formula I can be incorporated in a simple manner into crosslinked polymers, for example by the reaction of a compound of formula C with the vinyl monomer in question being carried out in the presence of a crosslinker. In addition to such a crosslinking, or as an alternative thereto, copolymers of formula I according to the invention may be modified if they contain reactive groups in the moiety $-(A)_p-$ according to formula I.

The crosslinked polymers according to the invention are accordingly polymerisation products of a polymerisable mixture that comprises the following components:

a) a macromer of formula C



wherein Macro is an m-valent radical of a macromer from which the number m of groups $\text{R}_x\text{-H}$ has been removed,

each R_x , independently of the others, is a bond, $-\text{O}-$, $-\text{NR}_N-$ or $-\text{S}-$ wherein R_N is hydrogen or lower alkyl,

PI^* is a bivalent radical of a photoinitiator,

R_{aa} is the moiety of a photoinitiator that forms the less reactive free radical on cleavage of the photoinitiator, and

m is an integer from 1 to 100,

b) a copolymerisable vinyl monomer and

- 5 -

c) a crosslinker.

The polymers according to the invention are furthermore polymerisation products obtained by reacting the above-mentioned components a), b) and c) with one another in a manner known *per se*, and especially as described in detail below.

A macromer of formula C is used preferably in an amount of from 10 to 90 % by weight, especially from 20 to 80 % by weight, and a copolymerisable vinyl monomer is used likewise preferably in an amount of from 10 to 90 % by weight, especially from 20 to 80 % by weight, the percentages by weight relating to the amounts of the components relative to each other. A crosslinker is used preferably in an amount of up to 25 % by weight, especially in an amount of up to 12.5 % by weight, based on the sum of components a) and b). The preferred percentages apply also to crosslinker components obtained by subsequent modification of a copolymerised vinyl monomer.

A crosslinker, as mentioned as component c) above, may be a typical copolymerisable oligovinyllic crosslinker as known from the prior art, which is added to the polymerisable mixture before polymerisation is initiated to produce the polymers according to the invention.

Alternatively, the crosslinker may be an oligofunctional compound that is co-reactive with reactive groups present in the $-(A)_p$ - moiety. A reactive group in the $-(A)_p$ - moiety is to be understood as meaning, for example, the OH group. A group, coreactive therewith, of an oligofunctional compound is, for example, the isocyanate group, the carboxy group, also in the form of an anhydride, and the epoxy group. Suitable oligofunctional compounds are accordingly, for example, diisocyanates, triisocyanates, dianhydrides, dicarboxylic acids or diepoxides. Another reactive group in the $-(A)_p$ - moiety is, for example, the COOH group. Groups co-reactive therewith are, for example, the amino group or the hydroxy group. Suitable oligofunctional compounds are accordingly in that case, for example, diamines, diols or amino-alcohols. Further examples are known to the person skilled in the art.

A further possible crosslinking method comprises modifying reactive groups in the $-(A)_p$ - moiety to convert them into crosslinkable groups. Examples of such modifications are given below.

- 6 -

Such reactive groups may be, for example, hydroxy groups which originate from a vinyl monomer, such as a hydroxy-lower alkyl (meth)acrylate, for example 2-hydroxyethyl methacrylate or 3-hydroxypropyl methacrylate, or from polyvinyl alcohol, which are subsequently reacted with a vinyl isocyanate, for example 2-isocyanatoethyl methacrylate. The C-C double bonds of a vinyl isocyanate incorporated in the manner so described allow crosslinking to form a polymer according to the invention and/or copolymerisation with further vinyl monomers or divinyl monomers.

Such reactive groups may be, for example, isocyanate groups, carboxy groups or epoxy groups which originate from a vinyl isocyanate, a vinylcarboxylic acid or a vinyl epoxy compound, for example from 2-isocyanatoethyl methacrylate, (meth)acrylic acid or glycidyl (meth)acrylate, which are subsequently reacted with a hydroxy-lower alkyl (meth)acrylate, for example 2-hydroxyethyl methacrylate or 3-hydroxypropyl methacrylate. The C-C double bonds of a hydroxy-lower alkyl (meth)acrylate incorporated in the manner so described allow crosslinking to form a polymer according to the invention and/or copolymerisation with further vinyl monomers or divinyl monomers.

Hereinbefore and hereinafter the term "(meth)acrylate" is used as an abbreviation for "methacrylate or acrylate".

As a result of all the properties mentioned hereinbefore, the polymers according to the invention are suitable for a wealth of intended uses as mouldings of varied kinds, such as as biomedical materials, for example implants, ophthalmic lenses, especially artificial cornea, intraocular lenses or, more especially, contact lenses, or as medical instruments, devices, membranes and drug-delivery systems, or as coatings on inorganic or organic materials. In addition, the uncrosslinked segmented copolymers of formula I are not only suitable as starting materials for the polymers according to the invention but also excellently suitable as coating materials. With hydrophilic components "A", amphiphilic block, comb or star polymers are obtained that have surface-active properties and are, for example, suitable as emulsifiers.

The present invention accordingly relates to copolymers of formula I in uncrosslinked form, especially in the form of tri-block copolymers, comb polymers or star polymers. The present invention relates also to crosslinked polymers as defined above containing the mentioned components as main or sole components. The present invention relates furthermore to graft copolymers based on copolymers of formula I modified by grafting one or

- 7 -

more vinyl monomers onto vinyl groups present in the $(-A_p-)$ moiety or introduced into that moiety by way of reactive groups. The invention relates also to mouldings, especially contact lenses, manufactured from the said copolymers, polymers or graft copolymers. The invention relates also to processes for producing said copolymers, polymers or graft copolymers using the described starting materials and the process conditions given below. The invention relates also to the production of mouldings, especially contact lenses, from the mentioned copolymers, polymers or graft copolymers and to the use of the mentioned copolymers, polymers or graft copolymers in the production of mouldings, especially contact lenses.

The macromers of formula A are preferably oligomers or polymers having an average molecular weight of from 300 to 10 000 daltons and contain preferably at least 3, more preferably from 3 to 50, and especially from 5 to 20, structural units. As is known, the transition between oligomers and polymers is fluid and cannot be defined exactly. The polymers may contain from 50 to 10 000, more preferably from 50 to 5 000, structural units and may have an average molecular weight of from 10 000 to 2 000 000, preferably from 10 000 to 500 000. The oligomers and polymers may also contain up to 95 mol %, preferably from 5 to 90 mol %, comonomeric structural units having no active-H groups (this term has the same meaning here as " R_xH groups", which are as defined hereinbefore, with the proviso that R_x is in this case other than a bond), based on the polymer.

The oligomers and polymers having active-H groups may be natural or synthetic oligomers or polymers.

Natural oligomers and polymers are, for example, oligo- and poly-saccharides or derivatives thereof, peptides, proteins, glycoproteins, enzymes and growth factors. Some examples are cyclodextrins, starch, hyaluronic acid, deacetylated hyaluronic acid, chitosan, trehalose, cellobiose, maltotriose, maltohexaose, chitohexaose, agarose, chitin 50, amylose, glucanes, heparin, xylan, pectin, galactan, poly-galactosamine, glycosaminoglycans, dextran, aminated dextran, cellulose, hydroxyalkylcelluloses, carboxyalkyl-celluloses, heparin, fucoidan, chondroitin sulfate, sulfated polysaccharides, mucopoly-saccharides, gelatin, casein, silk fibroin, zein, collagen, albumin, globulin, bilirubin, ovalbumin, keratin, fibronectin and vitronectin, pepsin, trypsin and lysozyme.

The synthetic oligomers and polymers may be substances containing the groups $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$ or $-NHR_N$ wherein R_N is lower alkyl, preferably C_1 - C_6 alkyl. They may be, for

- 8 -

example, hydrolysed polymers of vinyl esters or ethers (polyvinyl alcohol); hydroxylated polydiolefins, e.g. polybutadiene, polyisoprene or chloroprene; polyacrylic acid and polymethacrylic acid and also polyacrylates, polymethacrylates, polyacrylamides or polymethacrylamides having hydroxyalkyl or aminoalkyl radicals in the ester group or amide group; polysiloxanes having hydroxyalkyl or aminoalkyl groups; polyethers of epoxides or glycidyl compounds and diols; polyvinylphenols or copolymers of vinylphenol and olefinic comonomers; and copolymers of at least one monomer from the group vinyl alcohol, vinylpyrrolidone, acrylic acid, methacrylic acid, or hydroxyalkyl- or aminoalkyl-containing acrylates, methacrylates, or acrylamide or methacrylamide, or hydroxylated diolefins, with ethylenically unsaturated comonomers, e.g. acrylonitrile, olefins, diolefins, vinyl chloride, vinylidene chloride, vinyl fluoride, vinylidene fluoride, styrene, α -methylstyrene, vinyl ethers and vinyl esters; or polyoxaalkylenes having terminal OH or aminoalkyloxy groups.

Preferred oligomers and polymers are, for example, cyclodextrins having a total of from 6 to 8 ring-configured glucose structural units, or hydroxyalkyl or aminoalkyl derivatives or glucose- or maltose-substituted derivatives, of which at least one structural unit corresponds to formula (V)

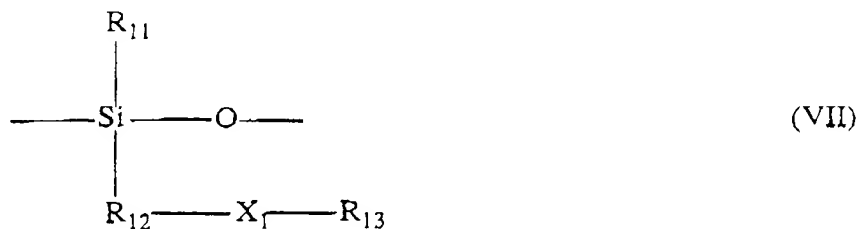


wherein R_7 , R_8 and R_9 are each independently of the others H, C_1 - C_4 alkyl, especially methyl, C_2 - C_6 acyl, especially acetyl, C_1 - C_4 hydroxyalkyl, especially hydroxymethyl or 2-hydroxyethyl, C_2 - C_{10} aminoalkyl or especially C_2 - C_4 aminoalkyl, for example 2-aminoethyl or 3-aminopropyl or 4-aminobutyl, X_1 is -O- or - NR_{1B} -, wherein, per cyclodextrin unit, a total of from 1 to 10 and preferably from 1 to 6 radicals X_1 may be - NR_{1B} - and the remaining radicals X_1 are -O-, wherein R_{1B} is hydrogen or lower alkyl.

Other preferred oligomers and polymers are, for example, oligo- and poly-siloxanes having OH or NH_2 groups in alkyl, alkoxyalkyl or aminoalkyl terminal groups or side-chains. They may be random or block oligomers or block polymers. Oligomers and polymers to which greater preference is given are those which contain

a) from 5 to 100 mol % structural units of formula (VII)

- 9 -



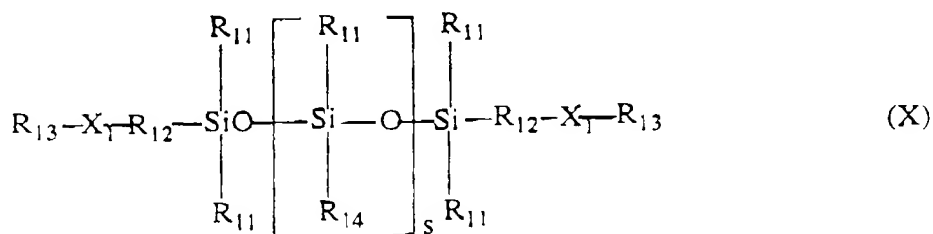
and

b) from 95 to 0 mol % structural units of formula (VIII)



based on the oligomer or polymer, wherein R_{11} is C_1 - C_4 alkyl, lower alkenyl, cyano-lower alkyl or aryl each unsubstituted or partly or completely substituted by F, and is preferably methyl, ethyl, vinyl, allyl, cyanopropyl or trifluoromethyl, R_{12} is C_2 - C_6 alkylene, preferably 1,3-propylene, $-(CH_2)_z-(O-CH_2-CHCH_3)_z-$, $-(CH_2)_z-(O-CH_2-CH_2)_z-$ or $-(CH_2)_z-NH-(CH_2)_z-NH-$, preferably $-(CH_2)_3-(O-CH_2-CHCH_3)_2-$ or $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH-$, wherein z is an integer from 2 to 4, R_{14} has the same definitions as R_{11} or is $-R_{12}-X_1-H$ or $-R_{12}-X_1-R_{15}-H$, X_1 is $-O-$ or $-NH-$, R_{13} is a radical R_xH and R_{15} is a direct bond or a group $-C(O)-(CHOH)_r-CH_2-O-$ wherein r is 0 or an integer from 1 to 4.

Preferred oligomeric and polymeric siloxanes are also those of formula (X)



wherein R_{11} is C_1 - C_4 alkyl, vinyl, allyl or phenyl each unsubstituted or partly or

- 10 -

completely substituted by F, and is preferably methyl, R_{12} is C_2 - C_6 alkylene, preferably 1,3-propylene, R_{14} has the same definitions as R_{11} or is $-R_{12}-X_1-H$ or $-R_{12}-X_1-R_{15}-H$, X_1 is $-O-$ or $-NH-$, s is an integer from 1 to 1000 and preferably from 1 to 150, R_{13} is a radical R_xH , and R_{15} is a direct bond or a group $-C(O)-(CHOH)_r-CH_2-O-$ wherein r is 0 or an integer from 1 to 4. X_1 here is preferably $-NH-$.

Other preferred oligomers and polymers are those based on oligovinyl and polyvinyl alcohol. They may be homopolymers having $-CH_2CH(OH)-$ structural units or copolymers containing other monovalent or bivalent structural units of olefins.

More preferred are those oligomers and polymers which contain

a) from 5 to 100 mol % structural units of formula (XI)



and

b) from 95 to 0 mol % structural units of formula (XII)



wherein R_{16} is a radical R_xH , R_{17} is H, C_1 - C_6 alkyl, $-COOR_{20}$ or $-COO^\ominus$, R_{18} is H, F, Cl, CN or C_1 - C_6 alkyl, and R_{19} is H, OH, $R_{10}-H$, F, Cl, CN, $R_{20}-O-$, C_1 - C_{12} alkyl, $-COO^\ominus$, $-COOR_{20}$, $-OCO-R_{20}$, methylphenyl or phenyl, wherein R_{10} is a direct bond, $-(C_1-C_4\text{alkylene-O})-$ or $-(C_2-C_{10}\text{alkylene-NH})-$ and R_{20} is C_1 - C_{18} alkyl, C_5 - C_7 cycloalkyl, $(C_1-C_{12}\text{alkyl})-C_5$ - C_7 cycloalkyl, phenyl, $(C_1-C_{12}\text{alkyl})$ phenyl, benzyl or $(C_1-C_{12}\text{alkyl})$ -benzyl.

R_{17} is preferably H. When R_{17} is alkyl, it is preferably methyl or ethyl. When R_{17} is $-COOR_{20}$, R_{20} is preferably C_1 - C_{12} alkyl, especially C_1 - C_6 alkyl.

When R_{18} is alkyl, it is preferably C_1 - C_4 alkyl, e.g. methyl, ethyl, n-propyl or n-butyl. R_{18}

- 11 -

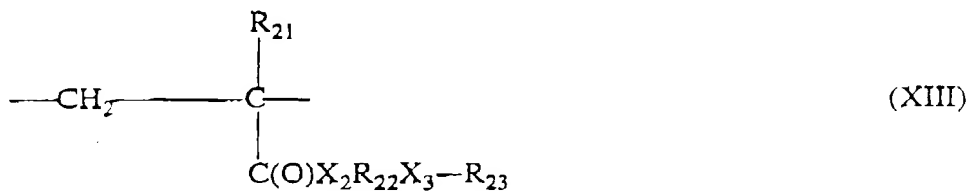
is preferably H, Cl or C₁-C₄alkyl.

When R₁₉ is the group R₂₀-O-, R₂₀ is preferably C₁-C₁₂alkyl, especially C₁-C₆alkyl. When R₁₉ is alkyl, it contains preferably from 1 to 6, especially from 1 to 4, carbon atoms. When R₁₉ is the group -COOR₂₀, R₂₀ is preferably C₁-C₁₂alkyl, especially C₁-C₆alkyl, or cyclopentyl or cyclohexyl. When R₁₉ is the group -OCO-R₂₀, R₂₀ is preferably C₁-C₁₂alkyl, especially C₁-C₆alkyl, or phenyl or benzyl.

In a preferred embodiment, R₁₇ is H, R₁₈ is H, F, Cl, methyl or ethyl, and R₁₉ is H, OH, F, Cl, CN, C₁-C₄alkyl, C₁-C₆alkoxy, C₁-C₆hydroxyalkoxy, -COO-C₁-C₆alkyl, -OOC-C₁-C₆alkyl or phenyl.

Especially preferred are those oligomers and polymers wherein R₁₇ is H, R₁₈ is H or methyl, and R₁₉ is H, OH, CN, methyl, OCH₃, O(CH₂)_tOH or -COOCH₃, and t is an integer from 2 to 6.

Another preferred group of oligomers and polymers comprises partly or completely hydroxyalkylated oligo- or poly-acrylates or -methacrylates, or -acrylamides or -methacrylamides. They may contain, for example, from 5 to 100 mol % structural units of formula (XIII)



and from 95 to 0 mol % structural units of formula (XIV)

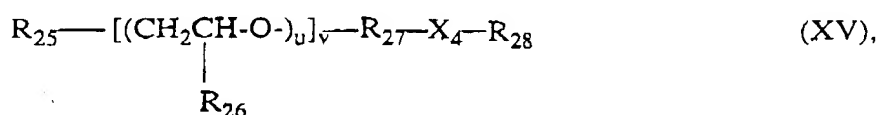


wherein R₂₁ is H or methyl, X₂ and X₃ are each independently of the other -O- or -NH-, R₂₂ is -(CH₂)_c- and c is an integer from 2 to 12, preferably from 2 to 6, R₂₃ is a radical of

- 12 -

formula R_xH , R_{17} and R_{18} are as defined hereinbefore, and R_{24} has the same definitions as R_{19} or is $-C(O)X_2R_{22}X_3H$. For R_{17} , R_{18} and R_{19} the preferred definitions mentioned hereinbefore apply. For X_2 and X_3 the preferred definitions mentioned hereinbefore apply.

Other preferred oligomers and polymers are those consisting of polyalkylene oxides. They may, for example, be those of formula (XV) having identical or different repeating structural units $-[CH_2CH(R_{26})-O]-$



wherein

R_{25} is the group $R_{28}-X_4-$ or is the radical of an alcohol or polyol having from 1 to 20 carbon atoms, the valency of that radical being from 1 to v ,

R_{26} is H, C_1-C_8 alkyl, preferably C_1-C_4 alkyl and especially methyl,

R_{27} together with X_4 is a direct bond or

R_{27} is C_2-C_6 alkylene, preferably C_3-C_6 alkylene and especially 1,3-propylene,

X_4 is $-O-$ or $-NH-$,

R_{28} is a radical of formula R_xH ,

u is a numerical value from 3 to 10 000, preferably from 5 to 5000, especially from 5 to 1000 and more especially from 5 to 100, and

v is an integer from 1 to 6, preferably from 1 to 4.

R_{25} may be a mono- to tetra-valent radical of an alcohol or polyol. When R_{25} is the radical of an alcohol, R_{25} is preferably linear or branched C_3-C_{20} -alkyl or -alkenyl, C_3-C_8- and especially C_5-C_6 -cycloalkyl, $-CH_2-(C_5-C_6$ cycloalkyl), C_6-C_{10} aryl and especially phenyl and naphthyl, C_7-C_{16} aralkyl and especially benzyl and 1-phenyleth-2-yl. The cyclic or aromatic radicals may be substituted by C_1-C_{18} alkyl or C_1-C_{18} alkoxy.

When R_{25} is the radical of a diol, R_{25} is preferably branched or especially linear C_3-C_{20} -alkylene or -alkenylene and more preferably C_3-C_{12} alkylene, C_3-C_8- and especially C_5-C_6 -cycloalkylene, $-CH_2-(C_5-C_6$ cycloalkyl)-, $-CH_2-(C_5-C_6$ cycloalkyl)- CH_2- , C_7-C_{16} -aralkylene and especially benzylene, $-CH_2-(C_6-C_{10}$ aryl)- CH_2- and especially xylylene. The cyclic or aromatic radicals may be substituted by C_1-C_{12} alkyl or C_1-C_{12} alkoxy.

- 13 -

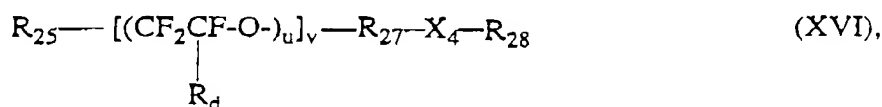
When R_{25} is a trivalent radical, it is derived from aliphatic or aromatic triols. R_{25} is preferably a trivalent aliphatic radical having from 3 to 12 carbon atoms that is derived especially from triols having preferably primary hydroxy groups. Most preferably, R_{25} is $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{CH}_2-$, $\text{HC}(\text{CH}_2-)_3$ or $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2-)_3$.

When R_{25} is a tetravalent radical, it is derived preferably from aliphatic tetrols. R_{25} is in that case preferably $\text{C}(\text{CH}_2-)_4$.

Preferably, R_{25} is a radical derived from Jeffamines (Texaco), a Pluriol, a Poloxamer (BASF) or poly(tetramethylene oxide).

Especially preferred are homo- and block oligomers and homo- and block polymers having structural units of the formula $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{-O]}-$ or $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O]}-$.

Also suitable are fluorinated polyethers corresponding to formula (XVI)



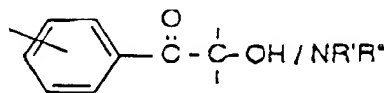
wherein

R_{27} , R_{28} , X_4 , u and v are as defined hereinbefore,

R_{25} is as defined hereinbefore or is the monovalent radical of a partially fluorinated or per-fluorinated alcohol having from 1 to 20, preferably from 1 to 12 and especially from 1 to 6, carbon atoms, or the bivalent radical of a partially fluorinated or per-fluorinated diol having from 2 to 6, preferably from 2 to 4 and especially 2 or 3, carbon atoms, and R_d is F or perfluoroalkyl having from 1 to 12, preferably from 1 to 6 and especially from 1 to 4, carbon atoms. R_d is especially $-\text{CF}_3$.

Other suitable oligomers and polymers are, for example, polyamines, such as polyvinylamine, or polyethyleneimines. Also suitable is poly- ϵ -lysine.

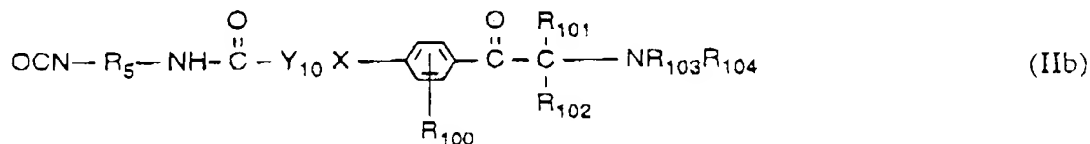
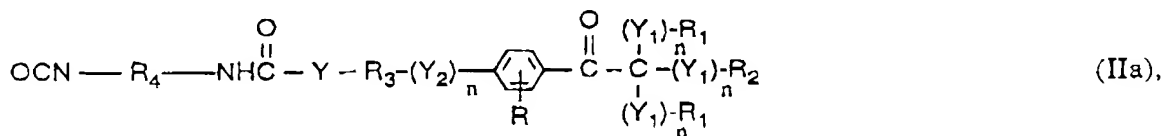
A suitable photoinitiator of formula B is in principle any photoinitiator that contains an isocyanate group. Such photoinitiators have already been described, for example, in EP-A-632 329. Suitable photoinitiators usually contain the structural unit



(in which "OH/NR'R''" indicates that the carbon atom in question carries either an OH group or an NR'R'' group wherein R' and R'' are each independently of the other linear or branched lower alkyl that may be substituted by C₁-C₄alkoxy; or aryl-lower alkyl or lower alkenyl; or R' and R'' together are -(CH₂)_z-Y₁₁-(CH₂)_z- wherein Y₁₁ is a direct bond, -O-, -S- or -NR_{1B}- and R_{1B} is H or lower alkyl, and z is an integer from 2 to 4), which, on being suitably excited, forms two free radicals as a result of the bond between the benzoyl carbon and the sp³ carbon being cleaved. Usually, the benzoyl free radical is the more reactive free radical, and that free radical generally initiates polymerisation. The symbol PI* from formula B therefore corresponds preferably to such a benzoyl free radical. That benzoyl free radical is substituted, as is known in the prior art, and according to the invention in addition contains an isocyanate group. It can be seen from the foregoing that the sp³ carbon free radical is the less reactive free radical which, as a rule, does not assist in initiating polymerisation. Instead it reacts preferentially as a chain-reaction terminator. The symbol R_{aa} from formula B therefore corresponds preferably to such an sp³ carbon free radical.

Photoinitiators especially preferred in accordance with the invention are described below.

The functional photoinitiators of formula B used according to the invention are preferably compounds of formula IIa or IIb



wherein Y is O, NH or NR_{1A};

Y₁ is O;

- 15 -

Y_2 is -O-, -O-(O)C-, -C(O)-O- or -O-C(O)-O-;

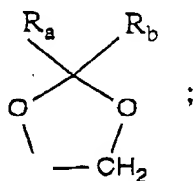
each n independently of the others is 0 or 1;

R is H, C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy or C_1 - C_{12} alkylNH-;

R_1 and R_2 are each independently of the other H, linear or branched C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 -hydroxyalkyl or C_6 - C_{10} aryl, or

two groups R_1 -(Y_1) $_n$ - together are $-(CH_2)_x$ -, or

the groups R_1 -(Y_1) $_n$ - and R_2 -(Y_1) $_n$ - together are a radical of the formula



R_3 is a direct bond or linear or branched C_1 - C_8 alkylene that is unsubstituted or substituted by -OH and/or optionally interrupted by one or more groups -O-, -O-C(O)- or -O-C(O)-O-;

R_4 is branched C_3 - C_{18} alkylene, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl- or C_1 - C_4 alkoxy-substituted C_6 - C_{10} arylene, or unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl- or C_1 - C_4 alkoxy-substituted C_7 - C_{18} -aralkylene, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl- or C_1 - C_4 alkoxy-substituted C_3 - C_8 cycloalkylene, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl- or C_1 - C_4 alkoxy-substituted C_3 - C_8 cycloalkylene- C_yH_{2y} - or unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl- or C_1 - C_4 alkoxy-substituted $-C_yH_{2y}$ -(C_3 - C_8 cycloalkylene)- C_yH_{2y} -;

R_5 independently has the same definitions as R_4 or is linear C_3 - C_{18} alkylene;

R_{1A} is lower alkyl;

x is an integer from 3 to 5;

y is an integer from 1 to 6;

R_a and R_b are each independently of the other H, C_1 - C_8 alkyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, benzyl or phenyl;

with the provisos that n in the groups $-(Y_1)_n$ - R_1 is 0 when R_2 is H; that not more than two Y_1 s of the $-(Y_1)_n$ - groups are O and n in the other $-(Y_1)_n$ - groups is 0; and that n in the group $-(Y_2)_n$ - is 0 when R_3 is a direct bond;

and wherein also

X is bivalent -O-, -NH-, -S-, lower alkylene or ;

Y_{10} is -O-(CH_2) $_y$ - or a direct bond, wherein y is an integer from 1 to 6 and the terminal CH_2 group is linked to the adjacent X in formula (IIb);

- 16 -

R_{100} is H, C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy, C_1 - C_{12} alkylNH- or $-NR_{1A}R_{1B}$ wherein R_{1A} is lower alkyl and R_{1B} is H or lower alkyl;

R_{101} is linear or branched lower alkyl, lower alkenyl or aryl-lower alkyl;

R_{102} independently of R_{101} has the same definitions as R_{101} or is aryl, or

R_{101} and R_{102} together are $-(CH_2)_m-$ wherein m is an integer from 2 to 6;

R_{103} and R_{104} are each independently of the other linear or branched lower alkyl that may be substituted by C_1 - C_4 alkoxy; or aryl-lower alkyl or lower alkenyl; or

R_{103} and R_{104} together are $-(CH_2)_z-Y_{11}-(CH_2)_z-$ wherein Y_{11} is a direct bond, -O-, -S- or $-NR_{1B}-$ and R_{1B} is H or lower alkyl, and z is an integer from 2 to 4.

In a preferred embodiment, Y is O.

R_{1A} as alkyl may be, for example, methyl, ethyl, n- or iso-propyl, n-, iso- or tert-butyl, pentyl or hexyl. R_{1A} is preferably methyl.

The group R contains as alkyl, alkoxy or alkylNH- preferably from 1 to 6 and especially from 1 to 4 carbon atoms. Some examples are methyl, ethyl, n- or iso-propyl, n-, iso- or tert-butyl, pentyl, hexyl, octyl, decyl, dodecyl, methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy and methylNH-. Most preferably, R is H.

R_1 as alkyl is preferably linear and contains preferably from 1 to 4 carbon atoms. Some examples are methyl, ethyl, n- or iso-propyl, n-, iso- or tert-butyl, pentyl, hexyl, heptyl and octyl. R_1 is especially methyl or ethyl. R_1 as aryl may be, for example, naphthyl or especially phenyl. When the two groups $R_1-(Y_1)_n-$ together are $-(CH_2)_x-$, x is preferably 4 or especially 5. R_1 as hydroxyalkyl is preferably linear and contains preferably from 1 to 4 carbon atoms. Some examples are hydroxymethyl and 2-hydroxyeth-1-yl.

For R_2 the same preferred definitions as for R_1 apply. R_2 is preferably H, methyl or ethyl.

R_a and R_b are preferably each independently of the other H or C_1 - C_4 alkyl, for example methyl or ethyl.

In a preferred sub-group, R_1 is preferably ethyl and especially methyl, or the two groups $R_1-(Y_1)_n-$ together are pentamethylene, n in the group $-(Y_1)_n-R_2$ is preferably 0, R_2 is preferably methyl, hydroxymethyl or H and R is H.

- 17 -

In another preferred embodiment, in the group $-(Y_1)_n-R_2$, Y_1 is O, n is 1 and R_2 is H. In this case, n in the groups $R_1-(Y_1)_n-$ is especially 0.

R_3 as alkylene contains preferably from 1 to 6 and especially from 1 to 4 carbon atoms and the alkylene is preferably linear. Some examples are methylene, ethylene, 1,2- or 1,3-propylene, 1,2-, 1,3- or 1,4-butylene, pentylene, hexylene, heptylene and octylene. Methylene, ethylene, 1,3-propylene and 1,4-butylene are preferred. Most especially, R_3 is ethylene; or a direct bond, in which case n in the group $-(Y_2)_n-$ is 0.

When R_3 is hydroxy-substituted alkylene it may be, for example, especially 2-hydroxy-1,3-propylene or also 2-hydroxy-1,3- or -1,4-butylene. Alkylene interrupted by -O- and unsubstituted or substituted by -OH is, for example, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $[-CH(CH_3)CH_2-O-CH(CH_3)CH_2-]$, $-CH(CH_3)CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH(C_2H_5)CH_2-O-CH_2CH_2-$, $[-CH(C_2H_5)CH_2-O-CH(C_2H_5)CH_2-]$ or $-CH_2CH_2CH_2CH_2-O-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ and $-CH_2CH(OH)CH_2-O-CH_2CH_2-$. Alkylene interrupted by $-O-C(O)-$ or $-C(O)-O-$ is, for example, $-CH_2CH_2-C(O)-O-CH_2-$ or $-CH_2CH_2-O-C(O)-CH_2-$. Alkylene interrupted by $-O-C(O)-O-$ is, for example, $-CH_2CH_2-O-C(O)-O-CH_2CH_2-$ or $-CH_2CH_2-O-C(O)-O-CH_2-$.

The substituents C_1 - C_4 alkyl and C_1 - C_4 alkoxy are preferably methyl or ethyl and methoxy or ethoxy.

R_4 as branched alkylene contains preferably from 3 to 14 and especially from 4 to 10 carbon atoms. Examples of alkylene are 1,2-propylene, 2-methyl- or 2,2-dimethyl-1,3-propylene, 1,2-, 1,3- and 2,3-butylene, 2-methyl- or 2,3-dimethyl-1,4-butylene, 1,2-, 1,3- or 1,4-pentylene, 2-methyl- or 3-methyl- or 4-methyl- or 2,3-dimethyl- or 2,4-dimethyl- or 3,4-dimethyl- or 2,3,4-trimethyl- or 2,2,3-trimethyl- or 2,2,4-trimethyl- or 2,2,3,3-tetramethyl- or 2,2,3,4-tetramethyl-1,5-pentylene, 1,2-, 1,3-, 1,4- or 1,5-hexylene, and 2-methyl- or 3-methyl- or 4-methyl- or 2,2-dimethyl- or 3,3-dimethyl- or 2,3-dimethyl- or 2,4-dimethyl- or 3,4-dimethyl- or 2,2,3-trimethyl- or 2,2,4-trimethyl- or 2,2,5-trimethyl- or 2,3,4-trimethyl- or 2,2,4,5-tetramethyl-1,6-hexylene. Further examples are disclosed in EP-A-632 329.

Some preferred branched alkylene radicals are 2,2-dimethyl-1,4-butylene, 2,2-dimethyl-1,5-pentylene, 2,2,3- or 2,2,4-trimethyl-1,5-pentylene, 2,2-dimethyl-1,6-hexylene, 2,2,3-

- 18 -

or 2,2,4- or 2,2,5-trimethyl-1,6-hexylene, 2,2-dimethyl-1,7-heptylene, 2,2,3- or 2,2,4- or 2,2,5- or 2,2,6-trimethyl-1,7-heptylene, 2,2-dimethyl-1,8-octylene, and 2,2,3- or 2,2,4- or 2,2,5- or 2,2,6- or 2,2,7-trimethyl-1,8-octylene.

When R_4 is arylene, it is preferably naphthylene and especially phenylene. When the arylene is substituted, one substituent is preferably in the ortho-position with respect to an isocyanate group. Examples of substituted arylene are 1-methyl-2,4-phenylene, 1,5-dimethyl-2,4-phenylene, 1-methoxy-2,4-phenylene and 1-methyl-2,7-naphthylene.

R_4 as aralkylene is preferably naphthylalkylene and especially phenylalkylene. The alkylene group in the aralkylene contains preferably from 1 to 12, more preferably from 1 to 6 and especially from 1 to 4, carbon atoms. Most preferably, the alkylene group in the aralkylene is methylene or ethylene. Some examples are 1,3- or 1,4-benzylene, naphth-2-yl-7-methylene, 6-methyl-1,3- or -1,4-benzylene, 6-methoxy-1,3- or -1,4-benzylene.

When R_4 is cycloalkylene, it is preferably C_5 - or C_6 -cycloalkylene that is unsubstituted or substituted by methyl. Some examples are 1,3-cyclobutylene, 1,3-cyclopentylene, 1,3- or 1,4-cyclohexylene, 1,3- or 1,4-cycloheptylene, 1,3- or 1,4- or 1,5-cyclooctylene, 4-methyl-1,3-cyclopentylene, 4-methyl-1,3-cyclohexylene, 4,4-dimethyl-1,3-cyclohexylene, 3-methyl- or 3,3-dimethyl-1,4-cyclohexylene, 3,5-dimethyl-1,3-cyclohexylene, 2,4-dimethyl-1,4-cyclohexylene.

When R_4 is cycloalkylene- C_yH_{2y} -, it is preferably cyclopentylene- C_yH_{2y} - or especially cyclohexylene- C_yH_{2y} - that is unsubstituted or substituted by preferably from 1 to 3 C_1 - C_4 alkyl groups, especially methyl groups. In the group - C_yH_{2y} -, y is preferably an integer from 1 to 4. More preferably, the group - C_yH_{2y} - is ethylene and especially methylene. Some examples are cyclopent-1-yl-3-methylene, 3-methyl-cyclopent-1-yl-3-methylene, 3,4-dimethyl-cyclopent-1-yl-3-methylene, 3,4,4-trimethyl-cyclopent-1-yl-3-methylene, cyclohex-1-yl-3- or -4-methylene, 3- or 4- or 5-methyl-cyclohex-1-yl-3- or -4-methylene, 3,4- or 3,5-dimethyl-cyclohex-1-yl-3- or -4-methylene, 3,4,5- or 3,4,4- or 3,5,5-trimethyl-cyclohex-1-yl-3- or -4-methylene.

When R_4 is - C_yH_{2y} -cycloalkylene- C_yH_{2y} -, it is preferably - C_yH_{2y} -cyclopentylene- C_yH_{2y} - and especially - C_yH_{2y} -cyclohexylene- C_yH_{2y} - that is unsubstituted or substituted by preferably from 1 to 3 C_1 - C_4 alkyl groups, especially methyl groups. In the group - C_yH_{2y} -, y is preferably an integer from 1 to 4. More preferably, the groups - C_yH_{2y} - are ethylene and

- 19 -

especially methylene. Some examples are cyclopentane-1,3-dimethylene, 3-methyl-cyclopentane-1,3-dimethylene, 3,4-dimethyl-cyclopentane-1,3-dimethylene, 3,4,4-trimethyl-cyclopentane-1,3-dimethylene, cyclohexane-1,3- or -1,4-dimethylene, 3- or 4- or 5-methyl-cyclohexane-1,3- or -1,4-dimethylene, 3,4- or 3,5-dimethyl-cyclohexane-1,3- or -1,4-dimethylene, or 3,4,5- or 3,4,4- or 3,5,5-trimethyl-cyclohexane-1,3- or -1,4-dimethylene.

When R_5 has the same definitions as R_4 , the preferred definitions given hereinbefore for R_4 also apply. R_5 as linear alkylene contains preferably from 3 to 12 and especially from 3 to 8 carbon atoms. Some examples of linear alkylene are 1,3-propylene, 1,4-butylene, 1,5-pentylene, 1,6-hexylene, 1,7-heptylene, 1,8-octylene, 1,9-nonylene, 1,10-decylene, 1,11-undecylene, 1,12-dodecylene, 1,14-tetradecylene and 1,18-octadecylene.

A preferred definition of X is -O-, -NH-, -S- or lower alkylene. More preferably, X is -O- or -S- and especially -O-.

In a preferred definition of Y_{10} , the index y is from 1 to 5, more preferably from 2 to 4, and most preferably 2 or 3, so that Y_{10} is, for example, ethyleneoxy or propyleneoxy. In another preferred definition, Y_{10} is a direct bond, X then preferably being or containing at least one hetero atom.

The group R_{100} as alkyl, alkoxy, alkylNH- or $-NR_{1A}R_{1B}$ contains preferably from 1 to 6 and especially from 1 to 4 carbon atoms. Some examples are methyl, ethyl, n- or isopropyl, n-, iso- or tert-butyl, pentyl, hexyl, octyl, decyl, dodecyl, methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy, N,N-dimethylamino and N-methylamino. Most preferably, R is H. A preferred definition of $-NR_{1A}R_{1B}$ is N,N-dimethylamino, N-methylamino, N-methyl-N-ethylamino, N-ethylamino, N,N-diethylamino, N-isopropylamino or N,N-diisopropylamino.

R_{101} is preferably allyl, benzyl or linear C_1 - C_4 alkyl, for example methyl or ethyl.

R_{102} has preferably the same definitions as R_{101} and is more preferably linear lower alkyl having from 1 to 4 carbon atoms and especially 1 or 2 carbon atoms. R_{102} as aryl may be, for example, naphthyl or especially phenyl that is unsubstituted or substituted by lower alkyl or lower alkoxy. When R_{101} and R_{102} together are $-(CH_2)_m$, m is preferably 4 or 5 and especially 5.

- 20 -

R_{103} is preferably linear lower alkyl having from 1 to 4 carbon atoms, benzyl or allyl, and more preferably methyl or ethyl.

R_{104} is preferably linear lower alkyl having from 1 to 4 carbon atoms and more preferably methyl or ethyl.

When R_{103} and R_{104} together are $-(CH_2)_z-Y_{11}-(CH_2)_z-$, Y_{11} is preferably a direct bond, $-O-$ or $-N(CH_3)-$ and most preferably $-O-$; z is preferably 2 or 3 and especially 2.

A preferred sub-group of compounds of formula IIa comprises those wherein in the groups $R_1-(Y_1)_n-$, n is 0,

Y , Y_2 and Y_1 in the group $R_2-(Y_1)_n-$ are each O ,

n in the group $R_2-(Y_1)_n-$ is 0 or 1,

R_1 is C_1 - C_4 alkyl or phenyl or

the groups $R_1-(Y_1)_n-$ together are tetramethylene or pentamethylene,

R_2 is C_1 - C_4 alkyl or H ,

R is hydrogen,

n in the group $-(Y_2)_n-$ is 0 or 1 and

R_3 is linear or branched C_2 - C_4 alkylene, or is a direct bond, in which case n in the group $-(Y_2)_n-$ is 0,

R_4 is branched C_5 - C_{10} alkylene, phenylene or phenylene substituted by from 1 to 3 methyl groups, benzylene or benzylene substituted by from 1 to 3 methyl groups, cyclohexylene

or cyclohexylene substituted by from 1 to 3 methyl groups, cyclohexyl- $C_yH_{2y}-$ or

$-C_yH_{2y}$ -cyclohexyl- $C_yH_{2y}-$, or cyclohexyl- $C_yH_{2y}-$ or $-C_yH_{2y}$ -cyclohexyl- $C_yH_{2y}-$ substituted by from 1 to 3 methyl groups,

R_5 has the same definitions as R_4 or is linear C_3 - C_{10} alkylene, and

y is 1 or 2.

An especially preferred sub-group of compounds of formula IIa comprises those wherein in the groups $R_1-(Y_1)_n-$ and $-(Y_2)_n-$, n is 0,

Y , Y_2 and Y_1 in the group $R_2-(Y_1)_n-$ are each O ,

n in the group $R_2-(Y_1)_n-$ is 0 or 1,

R_1 is methyl or phenyl or

the groups $R_1-(Y_1)_n-$ together are pentamethylene,

R_2 is methyl or H ,

- 21 -

R is hydrogen,

n in the group $-(Y_2)_n$ is 1 and

R_3 is ethylene or

n in the group $-(Y_2)_n$ is 0 and

R_3 is a direct bond,

R_4 is branched C_6 - C_{10} alkylene, phenylene or phenylene substituted by from 1 to 3 methyl groups, benzylene or benzylene substituted by from 1 to 3 methyl groups, cyclohexylene or cyclohexylene substituted by from 1 to 3 methyl groups, cyclohexyl- CH_2 - or cyclohexyl- CH_2 - substituted by from 1 to 3 methyl groups, and

R_5 has the same definitions as R_4 or is linear C_5 - C_{10} alkylene.

A preferred sub-group of compounds of formula IIb comprises those wherein

R_{101} is linear lower alkyl, lower alkenyl or aryl-lower alkyl;

R_{102} independently of R_{101} has the same definitions as R_{101} or is aryl;

R_{103} and R_{104} are each independently of the other linear or branched lower alkyl that may be substituted by C_1 - C_4 alkoxy; or aryl-lower alkyl or lower alkenyl; or

R_{103} and R_{104} together are $-(CH_2)_z-Y_{11}-(CH_2)_z-$ wherein Y_{11} is a direct bond, -O-, -S- or - NR_{1B} - and R_{1B} is H or lower alkyl, and z is an integer from 2 to 4; and

R_5 is linear or branched C_3 - C_{18} alkylene, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl- or C_1 - C_4 alkoxy-substituted C_6 - C_{10} arylene, or unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl- or C_1 - C_4 alkoxy-substituted C_7 - C_{18} aralkylene, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl- or C_1 - C_4 alkoxy-substituted C_{13} - C_{24} -arylenealkylenearylene, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl- or C_1 - C_4 alkoxy-substituted C_3 - C_8 -cycloalkylene, unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl- or C_1 - C_4 alkoxy-substituted C_3 - C_8 cycloalkylene- C_yH_{2y} - or unsubstituted or C_1 - C_4 alkyl- or C_1 - C_4 alkoxy-substituted $-C_yH_{2y}-(C_3-C_8$ cycloalkylene)- $C_yH_{2y}-$ wherein y is an integer from 1 to 6.

A preferred sub-group of compounds of formula IIb comprises those wherein

X is bivalent -O-, -NH-, -S- or $-(CH_2)_y$;

Y_{10} is $-O-(CH_2)_y-$ or a direct bond, wherein y is an integer from 1 to 6 and the terminal CH_2 group is linked to the adjacent X in formula (IIb);

R_{100} is H, C_1 - C_{12} alkyl or C_1 - C_{12} alkoxy;

R_{101} is linear lower alkyl, lower alkenyl or aryl-lower alkyl;

R_{102} independently of R_{101} has the same definitions as R_{101} or is aryl, or

R_{101} and R_{102} together are $-(CH_2)_m-$ wherein m is an integer from 2 to 6;

R_{103} and R_{104} are each independently of the other linear or branched lower alkyl that may be substituted by C_1 - C_4 alkoxy; or aryl-lower alkyl or lower alkenyl; or

R_{103} and R_{104} together are $-(CH_2)_z-Y_{11}-(CH_2)_z-$ wherein Y_{11} is a direct bond, $-O-$, $-S-$ or $-NR_{1B}-$ and R_{1B} is H or lower alkyl, and z is an integer from 2 to 4; and R_5 is branched C_6-C_{10} alkylene, phenylene or phenylene substituted by from 1 to 3 methyl groups, benzylene or benzylene substituted by from 1 to 3 methyl groups, cyclohexylene or cyclohexylene substituted by from 1 to 3 methyl groups, or cyclohexylene- CH_2- or cyclohexylene- CH_2- substituted by from 1 to 3 methyl groups.

An especially preferred sub-group of compounds of formula IIb comprises those wherein R_{101} is methyl, allyl, toluylmethyl or benzyl, R_{102} is methyl, ethyl, benzyl or phenyl, or R_{101} and R_{102} together are pentamethylene, R_{103} and R_{104} are each independently of the other lower alkyl having up to 4 carbon atoms or R_{103} and R_{104} together are $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, and R_5 is branched C_6-C_{10} alkylene, phenylene or phenylene substituted by from 1 to 3 methyl groups, benzylene or benzylene substituted by from 1 to 3 methyl groups, cyclohexylene or cyclohexylene substituted by from 1 to 3 methyl groups, or cyclohexylene- CH_2- or cyclohexylene- CH_2- substituted by from 1 to 3 methyl groups.

The groups R_4 and R_5 are especially groups that reduce the reactivity of the OCN group, this being achieved essentially by steric hindrance or electronic influences at at least one adjacent carbon atom. Preferably, R_4 and R_5 are therefore, *inter alia*, asymmetric radicals, for example alkylene that is branched in the α -position or especially the β -position with respect to the OCN group, or cyclic hydrocarbon radicals that are substituted as defined in at least one of the α -positions.

In the context of this invention, a copolymerisable vinyl monomer is to be understood as meaning especially a monomer that contains a vinyl group and has already been mentioned in connection with copolymers used for contact lenses. A vinyl group is to be understood in this context not as meaning exclusively the vinyl grouping " $-CH=CH_2$ " but as meaning generally any grouping that has a carbon-carbon double bond. Especially preferred definitions of the word "vinyl" in vinyl monomers will become clear from the following explanations in connection with compounds of formula III. Copolymerisable vinyl monomers in the sense of this invention have already been disclosed, for example, in EP-A-374 752, EP-A-417 235 and EP-A-455 587.

- 23 -

The monomers used as starting materials to prepare component A of formula I for the block copolymers, polymers or contact lenses of the invention, are especially compounds of formula III



which, symbolised by the letters A, are incorporated into the block copolymer of formula I in the form of the partial formula IV



wherein the substituents W, X₀, Y₀ and Z are defined as follows: three of those substituents are hydrogen and the fourth substituent is selected from acyl, halogen, a heterocyclic radical and aryl, or two of those substituents are hydrogen, a third is lower alkyl and the fourth substituent is selected from acyl, halogen, a heterocyclic radical and aryl, or two of those substituents are hydrogen and the other two substituents together form a hydrocarbon bridge that is uninterrupted or is interrupted by one or two hetero atoms, or the other two substituents are each independently acyl. The monomers of formula III are either hydrophilic vinyl monomers or hydrophobic vinyl monomers.

Aryl is especially an aromatic hydrocarbon radical having from 6 to 15 carbon atoms, such as phenyl or phenyl substituted by one or more, especially up to three, radicals of the kind lower alkyl, lower alkoxy, halogen, amino or hydroxy. Examples are phenyl and tolyl.

Halogen is especially chlorine, bromine or fluorine, but may also be iodine.

A heterocyclic radical is especially a 5- or 6-membered aromatic or saturated ring having one or two hetero atoms, such as oxygen or nitrogen atoms, especially having one or two nitrogen atoms. Lactams are also included.

A hydrocarbon bridge that is uninterrupted or interrupted by one or two hetero atoms is especially lower alkylene or lower alkylene interrupted by oxygen or by nitrogen. Lower alkylene interrupted by nitrogen may also be substituted, for example by lower alkyl. Examples are 1,3-propylene, 2-aza-1,3-propylene and N-methyl-2-aza-1,3-propylene.

- 24 -

Acyl is carboxy, aroyl, cycloalkanoyl or alkanoyl and is especially carboxy, unsubstituted or substituted aryloxy carbonyl, unsubstituted or substituted cycloalkyloxy carbonyl or unsubstituted or substituted alkoxy carbonyl.

Aroyl is, for example, benzoyl or benzoyl substituted by one or more, especially up to three, radicals of the kind lower alkyl, lower alkoxy, halogen or hydroxy, but may also be phenylsulfonyl or phenyloxy sulfonyl, or phenylsulfonyl or phenyloxy sulfonyl substituted by lower alkyl, lower alkoxy, halogen or by hydroxy.

Alkanoyl is preferably lower alkanoyl and is, for example, acetyl, propanoyl or butanoyl.

Cycloalkanoyl is preferably cycloalkyloxy carbonyl having up to 8 carbon atoms and is, for example, cyclohexyloxy carbonyl.

Unsubstituted alkoxy carbonyl is preferably lower alkoxy carbonyl and is, for example, methoxy carbonyl, ethoxy carbonyl, propyloxy carbonyl, butoxy carbonyl, tert-butoxy carbonyl, tert-butylmethyloxy carbonyl or 2-ethylhexyloxy carbonyl.

Unsubstituted aryloxy carbonyl is preferably phenyloxy carbonyl.

Substituted aryloxy carbonyl is preferably phenyloxy carbonyl substituted by one or more, especially up to three, radicals of the kind lower alkyl, lower alkoxy, halogen or hydroxy.

Substituted alkoxy carbonyl is substituted preferably by hydrophobic groups, such as halogen, for example fluorine, siloxane groups or hydrophilic groups, such as hydroxy, amino, mono- or di-lower alkylamino, isocyanato or by a lower alkylene glycol. Other definitions of substituted alkoxy carbonyl, and also of substituted aryloxy carbonyl and substituted cycloalkyloxy carbonyl, are indicated implicitly by the following description of especially suitable vinyl monomers of formula III.

The hydrophilic vinyl monomers that can be used in accordance with the invention are preferably

acrylates and methacrylates of formula III wherein W and Y₀ are hydrogen, X₀ is hydrogen or methyl and Z is a group -Z¹-Z² wherein Z¹ is -COO- bonded *via* oxygen to Z² and Z² is a hydrocarbon radical having from 1 to 10 carbon atoms that is mono- or

- 25 -

poly-substituted by a water-solubilising group, such as carboxy, hydroxy or tert-amino, for example tert-lower alkylamino having from 1 to 7 carbon atoms per lower alkyl group, a polyethylene oxide group having from 2 to 100 repeating units, preferably from 2 to 40 repeating units, or a sulfate, phosphate, sulfonate or phosphonate group, for example a correspondingly substituted alkyl, cycloalkyl or phenyl radical or a combination of such radicals, such as phenylalkyl or alkylcycloalkyl;

also acrylamides and methacrylamides of formula III wherein W and Y₀ are hydrogen, X₀ is hydrogen or methyl and Z is aminocarbonyl or di-lower alkylaminocarbonyl;

acrylamides and methacrylamides of formula III wherein W and Y₀ are hydrogen, X₀ is hydrogen or methyl and Z is monosubstituted aminocarbonyl substituted by one of the groups Z² defined above or by lower alkyl;

maleates and fumarates of formula III wherein W and X₀ (or W and Z) are hydrogen, and Y₀ and Z (or X₀ and Y₀) are each independently of the other a group -Z¹-Z² wherein Z¹ and Z² are as defined above;

crotonates of formula III wherein W and X₀ are hydrogen, Y₀ is methyl and Z is a group -Z¹-Z² wherein Z¹ and Z² are as defined above;

vinyl ethers of formula III wherein W, X₀ and Y₀ are hydrogen, and Z is a group -Z¹-Z² wherein Z¹ is oxygen and Z² is as defined above;

vinyl-substituted five- or six-membered heterocycles having one or two nitrogen atoms and also N-vinyl-lactams, such as N-vinyl-2-pyrrolidone, of formula III wherein W, X₀ and Y₀ are hydrogen and Z is a five- or six-membered heterocyclic radical having one or two nitrogen atoms, as well as the radical, bonded *via* nitrogen, of a lactam, for example the nitrogen-bonded radical of 2-pyrrolidone;

and vinylically unsaturated carboxylic acids of formula III having a total of from 3 to 10 carbon atoms, such as methacrylic acid, crotonic acid, fumaric acid or cinnamic acid.

Preference is given, for example, to hydroxy-substituted C₂-C₄alkyl (meth)acrylates, five- to seven-membered N-vinyl-lactams, N,N-di-C₁-C₄alkyl(meth)acrylamides and vinylically unsaturated carboxylic acids having a total of from 3 to 5 carbon atoms.

Water-soluble monomers that can be used include: 2-hydroxyethyl, 2- and 3-hydroxypropyl, 2,3-dihydroxypropyl, polyethoxyethyl and polyethoxypropyl acrylates and methacrylates and the corresponding acrylamides and methacrylamides, acrylamide and methacrylamide, N-methyl-acrylamide and -methacrylamide, bisacetone-acrylamide, 2-hydroxyethylacrylamide, dimethyl-acrylamide and -methacrylamide and also methylol-acrylamide and -methacrylamide, N,N-dimethyl- and N,N-diethyl-aminoethyl acrylate and

- 26 -

methacrylate and the corresponding acrylamides and methacrylamides, N-tert-butylaminoethyl methacrylate and methacrylamide, 2- and 4-vinylpyridine, 4- and 2-methyl-5-vinylpyridine, N-methyl-4-vinylpyridine, 1-vinyl- and 2-methyl-1-vinyl-imidazole, dimethylallylamine and methyldiallylamine and also para-, meta- and ortho-aminostyrene, dimethylaminoethylvinyl ether, N-vinylpyrrolidone and 2-pyrrolidinoethyl methacrylate, acrylic and methacrylic acid, itaconic acid, cinnamic acid, crotonic acid, fumaric acid, maleic acid and the hydroxy-lower alkyl mono- and di-esters thereof, such as 2-hydroxyethyl and di(2-hydroxy)ethyl fumarate, maleate and itaconate, and also 3-hydroxypropylbutyl fumarate and di-polyalkoxyalkyl fumarates, maleates and itaconates, maleic acid anhydride, N-methylmaleic acid imide, sodium acrylate and methacrylate, 2-methacryloyloxyethylsulfonic acid, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, 2-phosphatoethyl methacrylate, vinylsulfonic acid, phenyl vinylsulfonate, sodium vinylsulfonate, p-styrenesulfonic acid, sodium p-styrenesulfonate and allylsulfonic acid, N-vinylpyrrolidone, N-vinylpyridone, N-vinylcaprolactam, and also the quaternised derivatives of cationic monomers, obtained by quaternisation with selected alkylating agents, for example halogenated hydrocarbons, such as methyl iodide, benzyl chloride or hexadecyl chloride, epoxides, such as glycidol, epichlorohydrin or ethylene oxide, acrylic acid, dimethyl sulfate, methyl sulfate and propanesultone.

A more complete list of water-soluble monomers that can be used in connection with this invention can be found in: R.H. Yocum and E.B. Nyquist, Functional Monomers, volume 1, pages 424-440 (M. Dekker, N.Y. 1973).

Preferred hydrophilic vinyl monomers are 2-hydroxyethyl methacrylate, 3-hydroxypropyl methacrylate, N-vinyl-2-pyrrolidone, polyethylene glycol methacrylate, especially having an ethylene glycol content of a molecular weight of approximately 400, N,N-dimethylacrylamide, and also acrylic and methacrylic acid.

Suitable as hydrophobic vinyl monomers that may be used in accordance with the invention are, for example:

acrylates and methacrylates of formula III wherein W and Y₀ are hydrogen, X₀ is hydrogen or methyl and Z is a group -Z¹-Z³ wherein Z¹ is -COO- bonded via oxygen to Z³ and Z³ is a linear or branched aliphatic, a cycloaliphatic or an aromatic group having from 1 to 21 carbon atoms, for example a correspondingly substituted alkyl, cycloalkyl or phenyl radical or a combination of such radicals, such as phenylalkyl or alkylcycloalkyl,

- 27 -

which may contain ether or thioether bonds, sulfoxide or sulfone groups or a carbonyl group; or Z^3 is a heterocyclic group that contains oxygen, sulfur or nitrogen atoms and 5 or 6 or, if it is bicyclic, up to 10, ring atoms, or a polypropylene oxide or poly-n-butylene oxide group having from 2 to 50 recurring alkoxy units, or Z^3 is an alkyl group having from 1 to 12 carbon atoms that contains halogen atoms, especially fluorine atoms, or Z^3 is a siloxane group having from 1 to 6 Si atoms;

acrylamides and methacrylamides of formula III wherein W and Y_o are hydrogen, X_o is hydrogen or methyl and Z is monosubstituted aminocarbonyl substituted by a group Z^3 as defined above;

maleates and fumarates of formula III wherein W and X_o (or W and Z) are hydrogen and Y_o and Z (or X_o and Y_o) are each independently of the other a group $-Z^1-Z^3$ wherein Z^1 and Z^3 are as defined above;

itaconates of formula III wherein W and Y_o are hydrogen, X_o is a group $-Z^1-Z^3$ wherein Z^1 and Z^3 are as defined above, and Z is a group $-CH_2-Z^1-Z^3$ wherein Z^1 and Z^3 are as defined above;

crotonates of formula III wherein W and X_o are hydrogen and Y_o is methyl and Z is a group $-Z^1-Z^3$ wherein Z^1 and Z^3 are as defined above;

vinyl esters of formula III wherein W, Y_o and X_o are hydrogen and Z is a group $-Z^1-Z^3$ wherein Z^1 is $-COO-$ bonded *via* carbon to Z^3 and Z^3 is as defined above;

vinyl ethers of formula III wherein W, X_o and Y_o are hydrogen and Z is a group $-Z^1-Z^3$ wherein Z^1 is oxygen and Z^3 is as defined above.

Special preference is given to C_1 - C_4 alkyl esters or C_5 - C_7 cycloalkyl esters of vinylically unsaturated carboxylic acids having from 3 to 5 carbon atoms.

The following are examples of suitable hydrophobic monomers: methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, tert-butyl, ethoxyethyl, methoxyethyl, benzyl, phenyl, cyclohexyl, trimethylcyclohexyl, isobornyl, dicyclopentadienyl, norbornylmethyl, cyclo-dodecyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, n-butyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, decyl, dodecyl, tridecyl, octadecyl, glycidyl, ethylthioethyl, furfuryl and tri-, tetra- and penta-siloxanylpropyl acrylates and methacrylates, and the corresponding amides; N-(1,1-dimethyl-3-oxobutyl)-acrylamide; mono- and di-methyl fumarate, maleate and itaconate; diethyl fumarate; isopropyl and diisopropyl fumarate and itaconate; mono- and di-phenyl and methylphenyl fumarate and itaconate; methyl and ethyl crotonate; methyl vinyl ether and methoxyethyl vinyl ether; vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl benzoate, acrylonitrile, vinylidene chloride, styrene, α -methylstyrene and tert-butylstyrene.

Preferred hydrophobic vinyl monomers are methyl methacrylate, n-butyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate and mixtures thereof.

Of the afore-mentioned vinyl monomers, two special types of hydrophobic vinyl monomers are worthy of special mention in connection with the invention, those being siloxane monovinyl components and fluorine-containing vinyl compounds.

Especially preferred siloxane monovinyl components are compounds of formula III wherein W and Y₀ are hydrogen, X₀ is hydrogen or methyl and Z is a group -Z¹-Z⁴ wherein Z¹ is -COO- bonded *via* oxygen to Z⁴ and Z⁴ is silyl-lower alkyl mono- or poly-substituted, for example tri- to nona-substituted, by tri-lower alkylsilyloxy. Silyl-lower alkyl in this context is to be understood as meaning a lower alkyl radical substituted by one or more silicon atoms, the free valencies of which radical are saturated at the silicon atoms especially by tri-lower alkylsilyloxy. Individual compounds to which special attention is drawn are, for example, tris(trimethylsiloxy)silylpropyl methacrylate and tris-(tris(trimethylsiloxy)siloxy)silylpropyl methacrylate.

Especially preferred fluorine-containing vinyl compounds are compounds of formula III wherein W and Y₀ are hydrogen, X₀ is hydrogen or methyl and Z is a group -Z¹-Z⁵ wherein Z¹ is -COO- bonded *via* oxygen to Z⁵ and Z⁵ is fluorine-substituted alkyl, especially lower alkyl. Specific examples are 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate, 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl methacrylate and hexafluoroisopropyl methacrylate.

As has already been mentioned, copolymers of formula I that are especially preferred are tri-block copolymers, comb polymers and star polymers. In the case of all three types of copolymer of formula I, but especially in the case of tri-block copolymers, special preference is given to those in which Macro is the radical of a polysiloxane or of a fluorinated polyether and the moiety A is derived from a hydrophilic vinyl monomer containing a reactive group. The reactive group is especially hydroxy or isocyanato. Examples of vinyl monomers that contain such groups are hydroxy-lower alkyl (meth)acrylates or an isocyanato-lower alkyl (meth)acrylate, such as, especially, hydroxyethyl methacrylate or isocyanatoethyl methacrylate.

- 29 -

Preference is given also to copolymers of formula I, especially tri-block copolymers, in which Macro is the radical of a polysiloxane or of a fluorinated polyether and the moiety A is derived from a hydrophilic vinyl monomer that does not contain any reactive groups. Such a vinyl monomer is especially a vinyl-lactam, especially N-vinylpyrrolidone. Preference is given also to copolymers of formula I, especially tri-block copolymers, in which Macro is the radical of a hydrophilic macromer, as defined above, and the moiety A is derived from a hydrophobic vinyl monomer.

As already mentioned, the polymers according to the invention are preferably prepared using as starting materials a compound of formula C and a vinyl monomer in the presence of a crosslinker.

Suitable crosslinkers are especially oligo-olefinic, especially diolefinic, monomers, e.g. allyl acrylate and methacrylate, ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol and, generally, polyethylene oxide glycol diacrylates and dimethacrylates, 1,4-butanediol and poly-n-butylene oxide glycol diacrylates and dimethacrylates, propylene glycol and polypropylene oxide glycol diacrylates and dimethacrylates, thiodiethylene glycol diacrylate and dimethacrylate, di(2-hydroxyethyl)sulfone diacrylate and dimethacrylate, neopentyl glycol diacrylate and dimethacrylate, trimethylolpropane tri- and tetra-acrylate, pentaerythritol tri- and tetra-acrylate, divinylbenzene, divinyl ether, divinylsulfone, disiloxanyl-bis-3-hydroxypropyl diacrylate or methacrylate and related compounds. Ethylene glycol dimethacrylate is preferred.

Suitable crosslinkers also include oligovinyl macromers, for example divinyl macromers, as described, for example, in US-A-4 136 250. Also suitable as crosslinkers in the context of the invention are oligovinylsiloxane compounds, for example bis(meth)acryloxy-lower alkylsiloxanes having up to 10 silicon atoms. Examples are 3,5-bis(3-methacroyloxypropyl)-3,5-bis(trimethylsiloxy)-1,1,1,7,7,7-hexamethyltetrasiloxane and 1,3-dimethacryloxypropyl-tetramethyldisiloxane.

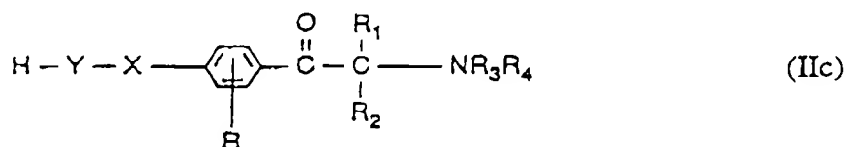
The starting materials used in the preparation of the copolymers, polymers and graft copolymers according to the invention, for example starting materials of formulae A, B and III and the crosslinkers, are known *per se* and/or are described herein.

The compounds of formula II can be prepared in a manner known *per se* by the reaction of diisocyanates with the appropriate acid-H photoinitiators. The compounds are obtained in

- 30 -

high yields and a high degree of purity, even when two differently reactive acid-H groups are present simultaneously in the photoinitiator, for example two OH groups. It is especially advantageous to use diisocyanates having isocyanate groups of different reactivity, because by that means the formation of isomers and diadducts can be substantially suppressed. The different reactivity can be achieved, for example, as described hereinbefore by means of steric hindrance. The different reactivity can also be achieved by masking one isocyanate group in the diisocyanate, for example with carboxylic acids or hydroxylamine. The compounds of formula IIa are known from EP-A-632 329.

Compounds of formula (IIb) can be prepared by reacting a compound of formula IIc



wherein X, Y, R, R₁, R₂, R₃ and R₄ are as defined hereinbefore, preferably in an inert organic solvent, with a diisocyanate of formula II d or with such a diisocyanate mono-masked where necessary,



wherein R₅ is as defined hereinbefore.

Masking agents are known from urethane chemistry. They may be, for example, phenols (cresol, xylene), lactams (ε-caprolactam), oximes (acetoxime, benzophenone oxime), active-H methylene compounds (diethyl malonate, ethyl acetoacetate), pyrazoles or benzotriazoles. Masking agents are described, for example, by Z. W. Wicks, Jr. in Progress in Organic Coatings, 9 (1981), pages 3-28.

The starting materials of the formula IIc type are known and are described, for example, in EP-A-284 561, EP-A-117 233 and EP-A-088 050.

Suitable inert solvents are aprotic, non-polar or polar solvents, such as, for example, hydrocarbons (petroleum ether, methylcyclohexane, benzene, toluene, xylene), halogenated hydrocarbons (chloroform, methylene chloride, trichloroethane, tetrachloroethane, chlorobenzene), ethers (diethyl ether, dibutyl ether, ethylene glycol dimethyl ether,

diethylene glycol dimethyl ether, tetrahydrofuran (THF), dioxane), ketones (acetone, dibutyl ketone, methyl isobutyl ketone), carboxylic acid esters and lactones (ethyl acetate, butyrolactone, valerolactone), alkylated carboxylic acid amides (N,N-dimethylacetamide (DMA), N,N-dimethylformamide (DMF) or N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)), nitriles (acetonitrile), sulfones and sulfoxides (dimethyl sulfoxide (DMSO), tetramethylene-sulfone). Polar solvents are preferably used.

The reactants are advantageously used in equimolar quantities. The reaction temperature may, for example, be from 0 to 200°C. When using catalysts, the temperatures may advantageously be in the range from -20° to 60°C and preferably in the range from -10° to 50°C. Suitable catalysts are, for example, metal salts, such as alkali metal salts, of carboxylic acids, tertiary amines, for example (C₁-C₆alkyl)₃N (triethylamine, tri-n-butylamine), N-methylpyrrolidine, N-methylmorpholine, N,N-dimethylpiperidine, pyridine and 1,4-diaza-bicyclooctane. Tin compounds have been found to be especially effective, especially alkyltin salts of carboxylic acids, such as, for example, dibutyltin dilaurate, or, for example, tin dioctoate.

If free NH groups are present in the compounds of formula IIc, those groups can initially be protected by suitable protecting groups during the reaction with a diisocyanate and subsequently freed again by removing the protecting groups. Suitable protecting groups are known to the person skilled in the art. Representative examples can be found, for example, in T.W. Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis", Wiley Interscience, 1981.

The isolation and purification of the compounds prepared are carried out in accordance with known methods, for example extraction, crystallisation, re-crystallisation or chromatographic purification methods. The compounds are obtained in high yields and purity. The yields in the case of non-optimised processes may be more than 85 % of the theoretical yields.

The reaction of a macromer of formula A with a photoinitiator of formula B can be effected simply and in a manner known *per se* in urethane chemistry.

The reaction between a reaction product, formed from a macromer of formula A and a photoinitiator of formula B, and a vinyl monomer being incorporated as component "A" into the copolymer can likewise be effected in a manner known *per se*. For example, a

reaction product formed from a macromer of formula A and a photoinitiator of formula B may be copolymerised with a vinyl monomer, being incorporated as component "A" into the copolymer, in the absence or presence of a suitable solvent, at room temperature or at a temperature up to, at most, the boiling temperature of any solvent used. A suitable solvent is, for example, a hydrocarbon, such as hexane, benzene or toluene, or an ether, such as diethyl ether or tetrahydrofuran, or an alcohol, such as ethanol or isopropanol, or an amide, such as N-methylpyrrolidone, or dimethyl sulfoxide, or a mixture of several of those solvents. The purification is carried out in a manner known *per se*. In principle, the same conditions may be employed for the crosslinking reaction to form polymers or graft polymers according to the invention.

Suitable olefins for the mentioned graft polymerisation are, for example, acrylamide, N,N-dimethylacrylamide, methacrylamide, hydroxyethyl methacrylate, glyceryl methacrylate, oligoethylene oxide mono- and bis-acrylates, ethylene glycol dimethacrylate, methylene bisacrylamide, vinylcaprolactam, acrylic acid, methacrylic acid, fumaric acid monovinyl esters, vinyl trifluoroacetate and vinylene carbonate, it being possible for reactive esters to be hydrolysed subsequently where necessary.

In certain cases, it may be advantageous to use mixtures of two or more photoinitiators. Mixtures with known photoinitiators can, of course, also be used, for example mixtures with benzophenone, acetophenone derivatives, benzoin ethers or benzil ketals.

To accelerate the photopolymerisation, amines may be added, for example triethanolamine, N-methyl-diethanolamine, p-dimethylaminobenzoic acid ethyl ester or Michler's ketone. The action of the amines can be intensified by the addition of aromatic ketones of the benzophenone type.

The photopolymerisation can also be accelerated by the addition of photosensitizers, which shift or broaden the spectral sensitivity. These are especially aromatic carbonyl compounds, for example derivatives of benzophenone, thioxanthone, anthraquinone and 3-acylcoumarin, and 3-(aroylmethylene)-thiazolines.

The effectiveness of a photoinitiator can be increased by the addition of titanocene derivatives having fluoro-organic radicals, as are described in EP-A-122 223 and EP-A-186 626, for example in an amount of from 1 to 20 %. Examples of such titanocenes are bis(methylcyclopentadienyl)-bis(2,3,6-trifluorophenyl)titanium, bis(cyclopentadi-

enyl)-bis(4-dibutylamino-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)titanium, bis(methylcyclopentadienyl)-2-(trifluoromethyl)phenyl-titanium isocyanate, bis(cyclopentadienyl)-2-(trifluoromethyl)phenyl-titanium trifluoroacetate and bis(methylcyclopentadienyl)-bis(4-decyloxy-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)titanium. Liquid α -aminoketones are especially suitable for those mixtures.

Mouldings, especially contact lenses, may be produced in a manner known *per se* from the segmented copolymers according to the invention, and especially from the polymers according to the invention. For that purpose, for example, the polymers according to the invention are polymerised in a cylindrical mould and, after removal from the mould, the obtainable rods are divided into disks or buttons which can be further processed mechanically, especially by turning processes. In addition, the mouldings or lenses according to the invention may also be produced according to other methods that are known *per se*, such as casting in static moulds, spin casting, compression, deep-drawing, heat-moulding, turning or laser machining. Those process steps are known *per se* and accordingly do not require any detailed explanation for the person skilled in the art.

The production is carried out preferably under an inert atmosphere when open moulds are used. Oxygen is known to inhibit polymerisation and result in prolonged polymerisation times. If closed moulds are used to form the polymerisation product, then the moulds advantageously consist of inert materials of low oxygen permeability having non-adhesive properties. Examples of suitable mould materials are polytetrafluoroethylene, such as Teflon[®], silicone rubber, polyethylene, polypropylene and polyester, such as Mylar[®]. If a suitable mould-release agent is used, it is also possible to employ moulds made of glass and metal.

Casting in static moulds may, for example if moulds having an inner curve and an outer curve are used, result in contact lenses directly. For example, by polymerisation in suitable moulds it is possible to produce contact lenses requiring no further processing ("full-mold" process) or having only one finished face ("semi-mold" process).

Spin-casting may also be employed according to the invention by introducing a solution of the starting materials of the invention into a spin-casting mould, which is then set in rotation. During rotation, the solvent evaporates. The finished contact lens, the dimensions of which can be controlled by the dimensions of the mould, the spinning speed and the viscosity of the solution introduced, remains behind in the mould.

- 34 -

Compression is effected in accordance with the invention, for example, by compression-moulding a sheet of the polymer according to the invention. A sheet of the polymer can be produced in a manner known *per se*, for example by casting a solution.

From a sheet produced, for example, as mentioned above, it is possible to produce a contact lens in a manner known *per se* by deep-drawing or heat-moulding.

Turning is also a possible last process step in the production of contact lenses of the invention. That step is used whenever a blank obtainable, for example, in accordance with one of the above-mentioned procedures requires further processing. Turning is to be understood as meaning the machining, known *per se*, of contact lens blanks. Appropriate blanks may be produced, for example, by extruding round rods and dividing them into sections, or by casting from a solution. The term "contact lens blank" includes in this context buttons or semi-mold products, for example inner curve blanks. Typical blanks have thicknesses of from 4 to 6 mm and diameters of from 10 to 17 mm, for example 12 or 14 mm. It may be necessary for soft materials to be frozen, especially below the softening point, before undergoing the relevant machining and, if necessary, for the temperatures required for that purpose to be maintained during the machining.

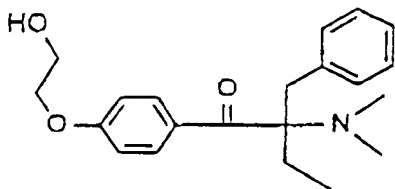
Laser machining may also be used in accordance with the invention, such machining being carried out on blanks, or on contact lenses produced according to one of the other procedures where they still require an additional fine machining of their surface.

The following Examples illustrate the subject of the invention without, for example, limiting it to the scope of the Examples. Percentages are by weight, unless expressly indicated to the contrary. In the following Examples, unless indicated to the contrary, temperatures are in degrees Celsius and molecular weights, as elsewhere in the description, are average molecular weights (symbol "Mw") unless expressly defined otherwise.

A-Examples: Preparation of aza photoinitiators

Example A1

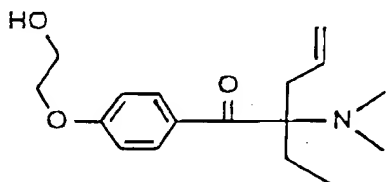
2-Dimethylamino-2-benzyl-1-(4-(2-hydroxyethoxy)phenyl)-butan-1-one.



The preparation of the title compound is carried out in accordance with the synthesis described in EP-A-284 561.

Example A2

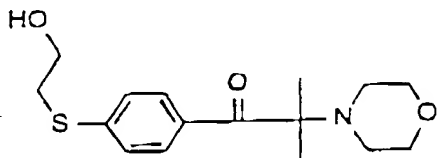
2-Ethyl-2-dimethylamino-1-(4-(2-hydroxyethoxy)phenyl)-pent-4-en-1-one.



In analogy to Example A1, the title compound is prepared in quantitative yield. Yellowish crystals having a melting point of 80-82°C remain.

Example A3

1-(4-(2-Hydroxyethylthio)phenyl)-2-methyl-2-morpholino-propan-1-one

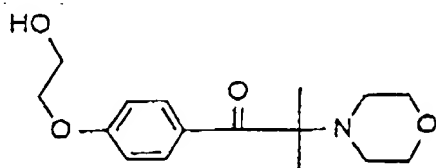


The preparation of the title compound is described in EP-A-088 050.

- 36 -

Example A4

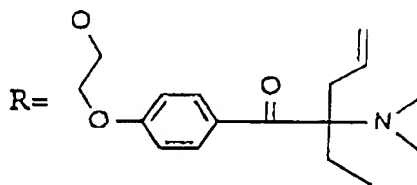
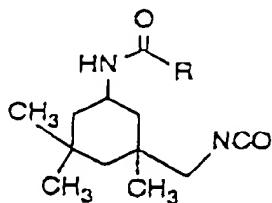
1-(4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl)-2-methyl-2-morpholino-propan-1-one.



The title compound is prepared in analogy to Example A3.

Example A5

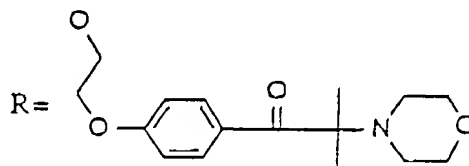
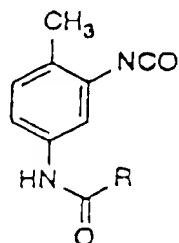
Preparation of the following compound:



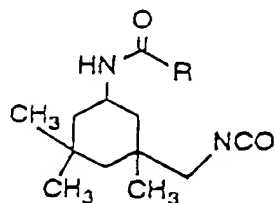
In a 100 ml flask fitted with a reflux condenser, a thermometer, a stirrer and a nitrogen inlet pipe, 2.92 g (10 mmol) of 2-ethyl-2-dimethylamino-1-(4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl)-pent-4-en-1-one (from Example A2) are dissolved in 30 ml of dry methylene chloride and mixed with 2.22 g (10 mmol) of IPDI dissolved in 30 ml of dry methylene chloride. 2.0 mg of the catalyst DBTDL are added thereto and the mixture is stirred at RT for 72 hours. The course of the reaction is followed by TLC (eluant: toluene/acetone 6:1). The reaction solution is then stirred into water. The organic phase is removed and washed twice more with water. The organic phase is dried over MgSO_4 and concentrated using a rotary evaporator. The residue remaining is purified by column chromatography (toluene/acetone 6:1). 3.4 g (66 %) of a yellow oil remain. The structure is verified by proton NMR, IR and elemental analysis.

Example A6

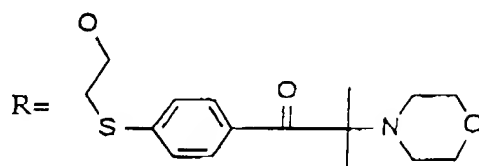
In analogy to Example A5, the following isocyanate is prepared from 1.17 g (4 mmol) of 1-(4-(2-hydroxyethoxy)phenyl)-2-methyl-2-morpholino-propan-1-one (from Example A4), 0.7 g (4 mmol) of 2,4-TDI, and DBTDL as catalyst in methylene chloride. After the addition of 50 ml of ether and 200 ml of petroleum ether to the reaction mixture, the target compound precipitates in crystalline form. It is filtered off, washed with



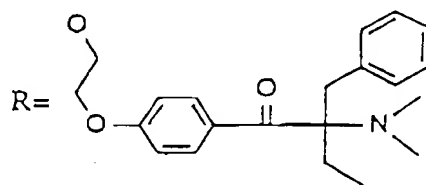
In analogy to Example A5 the following compounds are prepared:



Example No. A7

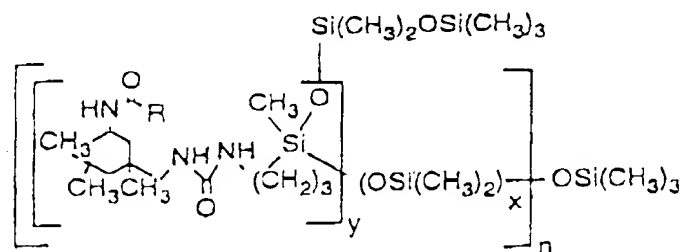


Example No. A8



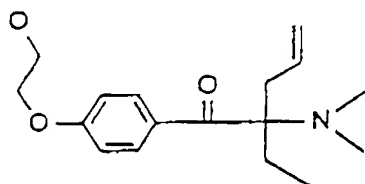
Example B1

Preparation of an oligomeric photoinitiator:



- 38 -

wherein R =



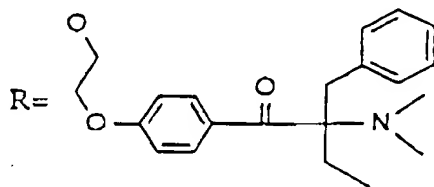
and x:y is approximately 27:1,

and n is 5.

0.7 g (1.3 mmol) of the isocyanate from Example A5, 20 ml of dry methylene chloride and 2.55 g (0.51 m.equiv. NH_2/g) of aminoalkylpolysiloxane KF 8003 (Shin Etsu, Japan) are introduced into an apparatus according to Example A5. The reaction mixture is stirred for 2 hours at RT and for 20 minutes at 40°C . The solvent is then removed using a rotary evaporator. Solvent residues are removed from the residue under a high vacuum (40°C , 0.001 mbar (0.1 Pa)). The title compound is obtained in quantitative yield. No OCN bands are present in the IR spectrum.

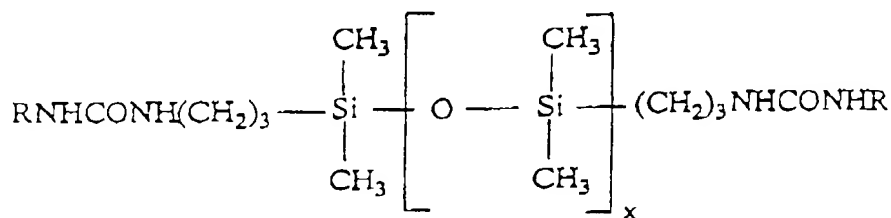
Example B2

In analogy to Example B1, an oligomeric photoinitiator with the structure according to Example B1 is prepared from 0.76 g (1.3 mmol) of isocyanate from Example A8 and 2.55 g (0.51 m.equiv. NH_2/g) of aminoalkylpolysiloxane KF 8003 (Shin Etsu, Japan), R having the following meaning:



Example B3

In analogy to Example B1, an oligomeric photoinitiator with the following structure is prepared from 0.55 g (0.97 mmol) of isocyanate from Example A8 and 1.47 g (0.7 m.equiv. NH_2/g) of aminoalkylpolysiloxane X-22-161B (Shin Etsu, Japan):

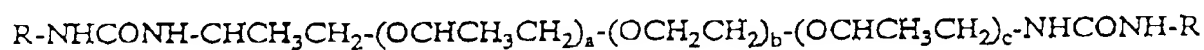


- 39 -

wherein x is approximately 38, and R corresponds to the radical of the title compound of Example A8 minus the isocyanate.

Example B4

In analogy to Example B1, a solution of 1.0 g (1.95 mmol) of the isocyanate from Example A5 in 20 ml of dry acetonitrile is mixed with 2.24 g (0.84 m.equiv. NH_2/g) of Jeffamine ED 2001 (Texaco, USA) in 30 ml of dry acetonitrile and the mixture is stirred at RT for 24 hours. After working up, 3.2 g (99 %) of the following photoinitiator are obtained:



wherein $a+c = 2.5$ and $b = 40.5$, and R corresponds to the radical of the title compound of Example A5 minus the isocyanate.

Example B5

In an apparatus according to Example A5, 1.65 g of polyvinyl alcohol (PVA) (Serva® 03/20, molecular weight approximately 13 000) are dissolved in dry NMP at 80°C under nitrogen. The solution is then cooled to RT and a solution of 1.0 g (1.88 mmol) of the isocyanate from Example A7 in 10 ml of dry NMP and 5 mg of DBTDL as catalyst are added thereto. The mixture is then heated at 40°C for 48 hours. After that time, OCN can no longer be detected by IR at 2250 cm^{-1} . The reaction mixture is cooled to RT and 700 ml of diethyl ether are added, the product precipitating. The product is filtered, washed with diethyl ether and then dried under a high vacuum. 1.9 g of a white product remain which, according to elemental analysis, contains 2.20 % S. The proton NMR agrees with the following structure:



wherein n is approximately 10 and $a:b = 20:1$; and R corresponds to the radical of the title compound of Example A7 minus the isocyanate.

Examples B6, B7 and B8

In analogy to Example B5, two hydroxyalkyl-substituted polydimethylsiloxanes (KF-6002/KF-6001) and a dextran are reacted with the isocyanate from Example A7. The

following parameters describe those compounds. The yields are in all cases about 90 %. The sulfur content of those compounds is determined by means of combustion analysis (last column of the Table).

Isocyanate from Example A7	OH macromer	Solvent	S content (%) calc./found
0.5 g (0.94 mmol)	KF-6002, Shin-Etsu, JP 1.5 g (0.63 equiv. OH/g)	THF	1.50/1.38
0.5 g (0.94 mmol)	KF-6001, Shin-Etsu, JP 0.85 g (1.1 m.equiv. OH/g)	THF	2.22/2.08
0.5 g (0.94 mmol)	Dextran 8, Serva AG 2.3 g, MW \approx 8 - 12 000	DMSO	1.08/0.99

Example B9

In analogy to Example B5, 3.23 g of collagen (Serva 17440, MW \approx 80 000) are dissolved in DMSO for 12 hours and then 1.0 g (1.9 mmol) of isocyanate from Example A8 in 10 ml of DMSO is added. After being stirred for 72 hours at RT, the reaction mixture is diluted with 500 ml of methanol, whereupon the product precipitates. The product is filtered off and then washed repeatedly with dry THF. Drying is then carried out under a high vacuum (0.1 Pa, RT, 72 hours), yielding 2.8 g of a yellowish-white product, the IR spectrum and proton NMR of which agree with the expected structure.

Example 10

Preparation of a perfluoropolyether macromer (Fomblin ZDOL TX 1000), terminated at both ends with an isophorone diisocyanate-containing photoinitiator.

In a 100 ml flask fitted with a reflux condenser, a thermometer, a stirrer and a nitrogen inlet pipe, 4.46 g (0.01 mol) of the reactive photoinitiator (prepared according to Example A1 of EP-A-632 329) are dissolved in 10 g of dry THF and mixed with 5.73 g (0.005 mol) of Fomblin ZDOL TX 1000, Mw = 1146 (Ausimont SpA, Milan, Italy). 2 mg of the catalyst DBTDL are added thereto and the mixture is stirred at 40°C for 72 hours. After that reaction time, unreacted isocyanate can no longer be detected by IR spectroscopy. After cooling to room temperature, the solvent is removed by concentration by evapora-

tion using a rotary evaporator. A highly viscous, colourless oil is obtained which is freed of traces of solvent while under the high vacuum. The structure of the product is verified by means of the ^1H -NMR spectrum.

C-Examples: Preparation of linear tri-block macromers

Example C1:

In an amber round-bottomed flask fitted with a reflux condenser, a stirrer and an argon inlet pipe, 800 mg (0.2 mmol) of macrophotoinitiator from Example B6 according to EP-A-632 329 are dissolved in 4 ml of dry THF under argon. 2.95 g (20 mmol) of freshly distilled 2-hydroxypropyl methacrylate (2-HPMA) are added thereto and the mixture is stirred for 60 minutes. The flask with its contents is then immersed in liquid nitrogen for 10 minutes and the frozen solution is degassed for 15 minutes under reduced pressure (0.004 mbar). The vacuum is relieved with argon and the solution is heated to room temperature and gassed with argon for 15 minutes. After filtration through filters of 0.45 μm pore size, clean polypropylene moulds are filled with the solution under nitrogen (approximately 200 μl of solution per mould), closed and irradiated with UV light (12 mW/cm^2) for 20 minutes. The moulds containing the highly viscous polymer solution are then freed of THF in a drying cabinet at 40°C. Clear, transparent disks that are soluble in ethanol are obtained. The M_w of the tri-block macromer is 18 700 according to GPC analysis. It is striking that the GPC shows exclusively the formation of the tri-block copolymer and that no homopolymer of the vinyl monomer used is observed as secondary product.

Example C2:

In analogy to Example C1, 1.96 g (0.5 mmol) of siloxane macrophotoinitiator B6 according to EP-A-632 329 are dissolved in 4 ml of dry THF under an inert gas atmosphere. 720 mg (5 mmol) of freshly distilled 2-HPMA are added thereto and the mixture is stirred for 60 minutes. The subsequent preparation of samples is the same as in Example C1. The M_w of this tri-block macromer corresponds to 7800 according to GPC analysis. It is striking that the GPC shows exclusively the formation of the tri-block copolymer and that no homopolymer of the vinyl monomer used is observed as secondary product.

Examples C3 to C9:

In a manner corresponding to Example C1, further tri-block macromers having different macrophotoinitiators (see B-Examples) and having different types and compositions of comonomers are prepared. The following Tables contain the most important parameters (the abbreviations have the following meanings: HEMA = 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-HPMA = 2-hydroxypropyl methacrylate, PME 400 = polyethylene glycol (Mw 400) methacrylate, NVP = N-vinyl-2-pyrrolidone):

Example C3:

macroinitiator ("MI"):	B10 according to EP-A-632 329,
comonomer:	HEMA,
ratio MI/comonomer (mol/mol)	1:13,
solvent, concentration:	ethanol, 33 %,
irradiation time (minutes):	20,
Mw of the product according to GPC:	3547.

Example C4:

macroinitiator ("MI"):	B10 according to EP-A-632 329,
comonomer:	PME 400,
ratio MI/comonomer (mol/mol)	1:100,
solvent, concentration:	THF, 50 %,
irradiation time (minutes):	25,
Mw of the product according to GPC:	39 620.

Example C5:

macroinitiator ("MI"):	B6 according to EP-A-632 329,
comonomer:	HEMA,
ratio MI/comonomer (mol/mol)	1:10,
solvent, concentration:	THF, 50 %,
irradiation time (minutes):	25,
Mw of the product according to GPC:	13 590.

- 43 -

Example C6:

macroinitiator ("MI"):	B2 according to EP-A-632 329,
comonomer:	2-HPMA,
ratio MI/comonomer (mol/mol)	1:35,
solvent, concentration:	THF, 35 %,
irradiation time (minutes):	20,
Mw of the product according to GPC:	26 600.

Example C7:

macroinitiator ("MI"):	B2 according to EP-A-632 329,
comonomer:	PME 400,
ratio MI/comonomer (mol/mol)	1:100,
solvent, concentration:	THF, 50 %,
irradiation time (minutes):	25,
Mw of the product according to GPC:	97 651.

Example C8:

macroinitiator ("MI"):	B10
comonomer:	2-HPMA,
ratio MI/comonomer (mol/mol)	1:6,
solvent, concentration:	THF, 30 %,
irradiation time (minutes):	20,
Mw of the product according to GPC:	1900.

Example C9:

macroinitiator ("MI"):	B4
comonomer:	NVP,
ratio MI/comonomer (mol/mol)	1:10,
solvent, concentration:	ethanol, 30 %,
irradiation time (minutes):	20,
Mw of the product according to GPC:	2960.

Example C10:

2.0 g of macroinitiator from Example B3 are dissolved in 3 ml of dry THF under nitrogen. 2 g of that solution are mixed with 0.9 g (8 mmol) of freshly distilled NVP and the mixture is gassed with nitrogen for 30 minutes. Clean polypropylene moulds are then

- 44 -

filled with the solution under nitrogen (approximately 200 μ l of solution per mould), closed and irradiated with UV light (12.5 mW/cm²) for 10 minutes. The moulds containing the highly viscous polymer solution are then freed of THF in a drying cabinet at 40°C. Clear, slightly yellow disks that are soluble in ethanol are obtained. The Mw according to GPC is approximately 5800.

Example C11:

In analogy to Example C10, transparent, slightly opaque disks are produced from a mixture of 2.0 g of macroinitiator from Example B3 and 0.9 g (8.15 mmol) of dimethylacrylamide (DMA). The Mw of this tri-block macromer corresponds to 5560 according to GPC.

D-Examples: Production of crosslinked disks or lenses.

Example D1:

2.0 g (0.5 mmol) of macrophotoinitiator according to B6 of EP-A-632 329 are dissolved in 3 ml of ethanol in a 20 ml round-bottomed flask under a nitrogen atmosphere. After the addition of 2.6 g (0.02 mol) of HEMA and 0.4 g (8 %) of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as crosslinker, the reaction mixture is stirred under nitrogen for 2 hours. The solution is then frozen with liquid nitrogen and degassed under a high vacuum (0.004 mbar) for 15 minutes. The subsequent preparation of the samples and the polymerisation are carried out inside a glove box with the exclusion of oxygen. The reaction mixture is first stirred for 15 minutes, then microfiltered (0.45 μ m filter) and subsequently introduced into propylene moulds. Both contact lens moulds and moulds for round disks can be used. The closed moulds are irradiated for 20 minutes at a UV intensity of 12.5 mW/cm² in a UV oven designed for that purpose. The finished disks or lenses are extracted in ethanol for 24 hours and dried under a high vacuum at 40°C and 10⁻³ torr. The disks exhibit a modulus of elasticity of 2.1 MPa and an oxygen permeability of 98 barrers.

Example D2:

In analogy to Example D1, lenses and disks are produced from 2.0 g (0.5 mmol) of macroinitiator from Example B6 according to EP-A-632 329, 1.3 g (10 mmol) of HEMA, 0.23 g (6.5 %) of EGDMA and 3 ml of isopropanol.

Example D3:

In analogy to Example D1, lenses are produced from 1 g (0.25 mmol) of macroinitiator from Example B6 according to EP-A-632 329, 1 g (10 mmol) of DMA, 0.2 g (9 %) of EGDMA and 2.2 g of isopropanol.

Example D4:

In analogy to Example D1, lenses are produced from 3.45 g of macroinitiator from Example B1, 5.95 g of 3-[tris(trimethylsiloxy)silyl]-propyl methacrylate (TRIS), 0.6 g of NVP and 0.5 g (4.75 %) of EGDMA, (TRIS and NVP act as solvents for the macroinitiator in question).

Example D5:

In analogy to Example D1, disks are produced from 3.92 g (1 mmol) of macroinitiator from Example B3, 3.92 g (8 mmol) of PME 400 and 0.5 g (6 %) of EGDMA. THF (5 ml) is used as solvent.

Example D6:

In analogy to Example D1, disks are produced from 1.0 g (0.5 mmol) of macroinitiator from Example B10, 0.28 g (2.5 mmol) of NVP, 0.1 g (7.2 %) of EGDMA and 1 g of THF.

The following overview shows the properties of the resulting lenses and disks:

Example	Water absorption (%)	Modulus of elasticity (MPa)	Elongation at break (%)
D2	25.2	2.8	140
D3	39.1	3.6	69
D4	5.2	0.1	97.4
D5	41.1	0.8	144
D6	4.0	3.0	74

Example D7:

2.5 g (0.3 mmol) of macroinitiator from Example B5 according to EP-A-632 329 are dissolved in 4 ml of dry ethanol under nitrogen. 2.4 g (0.018 mol) of freshly distilled HEMA and 0.4 g (7.5 %) of the crosslinker EGDMA are added thereto. The reaction mixture is then stirred under nitrogen for 30 minutes and subsequently gassed with

- 46 -

nitrogen for 15 minutes. The solution is then filtered (pore size $0.45\ \mu\text{m}$) into a bottle. Under nitrogen, clean polypropylene moulds are filled with solution ($200\ \mu\text{l}$ per mould), and the moulds are closed and irradiated with UV light for 25 minutes. The moulds are opened and the mould halves, containing the lenses, are placed in an ethanol bath, the lenses being released from the mould halves. The lenses are then extracted in ethanol for a further 24 hours and then dried under a high vacuum (10^{-4} torr). After autoclaving, the lenses are analysed. The lenses have an oxygen permeability of 91.3 barrers and contact angles of 110° (advancing) and 102° (receding).

Example D8:

0.16 g of macrophotoinitiator from Example B5 is dissolved, under nitrogen, in 0.82 g of a solution of N-methylpyrrolidone (NMP) in DMSO (70:12). $20\ \mu\text{g}$ of the crosslinker EGDMA are added thereto and the mixture is then gassed with nitrogen for 20 minutes. The solution is then filtered into a bottle (Teflon filter having a pore size of $0.45\ \mu\text{m}$). Under nitrogen, clean PP moulds are filled with the solution ($180\text{--}200\ \mu\text{l}$ per mould), and the moulds are closed and irradiated with UV light ($12\ \text{mW}/\text{cm}^2$) for 30 minutes. The moulds are opened and the mould halves, containing the lenses, are placed in an ethanol bath, the transparent, slightly yellow lenses being released from the mould halves. The lenses are then extracted in ethanol for a further 24 hours and subsequently dried *in vacuo*.

Example D9:

In analogy to Example D8, contact lenses are produced from 0.1 g of macrophotoinitiator from Example B5, 0.5 g of DMSO, 0.4 g of NVP and $20\ \mu\text{g}$ of EGDMA.

Example 10:

0.25 g of macrophotoinitiator from Example B8 are dissolved in 0.5 g of dry DMSO under nitrogen. 0.25 g of HEMA and $20\ \mu\text{g}$ of the crosslinker EGDMA are added thereto. The mixture is then gassed with nitrogen for 30 minutes. The solution is then filtered (pore size $0.45\ \mu\text{m}$) and introduced under nitrogen into clean PP moulds. Irradiation and working up are carried out as in Example D8.

The following Table gives information relating to the parameters of the contact lenses so prepared (another term for "strain" being "elongation at break"):

- 47 -

Example	Water absorption (%)	Strain (%)	Modulus of elasticity (MPa)
D8	178	490	0.04
D9	441	73	0.24
D10	19	67	0.52

Example D11:

The polymerisation is carried out analogously to Example D8 with the following composition: macroinitiator from Example B4 (20 %), DMA (20 %), TRIS (5 %), EGDMA (5 %). Instead of NMP and DMSO, the polymerisation is carried out in ethanol (40 %). The lenses exhibit a water absorption of 160 % and a modulus of elasticity of 0.34 MPa.

Example D12:

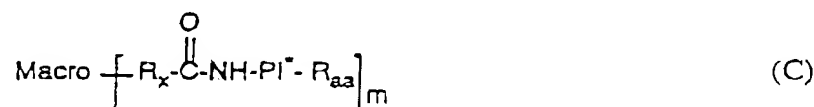
2.5 g of the tri-block copolymer described in Example C5 - consisting of a central poly-siloxane block and two terminal poly-HEMA blocks - are dissolved under dry nitrogen in 3.5 ml of dry THF, and 0.08 g of 2-isocyanatoethyl methacrylate (IEM) and 5 mg of dibutyltin dilaurate are added. The mixture is stirred at 40°C for 24 hours until all the IEM has reacted (IR spectrum). A contact lens formulation is then prepared by the addition of 0.25 g of DMA and of 150 mg of Irgacure 184 as photoinitiator. According to Example D1, this formulation is used to produce soft contact lenses. After autoclaving, the contact lenses so obtained exhibit an oxygen permeability of 87 barrers.

- 48 -

Patent claims:

1. A polymer, which is the polymerisation product of a polymerisable mixture that comprises the following components:

a) a macromer of formula C



wherein Macro is an m-valent radical of a macromer from which the number m of groups $\text{R}_x\text{-H}$ has been removed,

each R_x , independently of the others, is a bond, $-\text{O}-$, $-\text{NR}_N-$ or $-\text{S}-$ wherein R_N is hydrogen or lower alkyl,

PI^* is a bivalent radical of a photoinitiator,

R_{aa} is the moiety of a photoinitiator that forms the less reactive free radical on cleavage of the photoinitiator, and

m is an integer from 1 to 100,

b) a copolymerisable vinyl monomer and

c) a crosslinker.

2. A polymer according to claim 1, wherein the crosslinker is a copolymerisable oligo-olefinic compound.

3. A polymer according to claim 1, wherein the crosslinker is an oligofunctional compound that is co-reactive with reactive groups present in the copolymerisable vinyl monomer.

4. A polymer according to claim 1, wherein at least some of the copolymerisable and already copolymerised vinyl monomers are so modified in a step subsequent to the polymerisation that the modified copolymerised vinyl monomers can be crosslinked.

- 50 -

11. A copolymer according to claim 10, wherein the vinyl monomer is a hydroxy-lower alkyl (meth)acrylate or an isocyanato-lower alkyl (meth)acrylate.

12. A copolymer according to claim 6, wherein Macro is the radical of a polysiloxane or of a fluorinated polyether and the moiety A is derived from a hydrophilic vinyl monomer having no reactive group.

13. A copolymer according to claim 12, wherein the vinyl monomer is a vinyl-lactam.

14. A copolymer according to claim 6, wherein Macro is the radical of a hydrophilic macromer and the moiety A is derived from a hydrophobic vinyl monomer.

15. A moulding comprising a polymer according to claim 1.

16. A moulding according to claim 15 which is a contact lens.

17. The use of a polymer according to claim 1 in the production of a moulding.

18. Use according to claim 17, wherein the moulding is a contact lens.

19. A process for the production of a contact lens, wherein a polymer according to claim 1 is produced in the form of a contact lens or is converted into the form of a contact lens.

20. A process for the preparation of a polymer according to claim 1, wherein the components a), b) and c) according to claim 1 are copolymerised and crosslinked, or the components a) and b) according to claim 1 are copolymerised and the resulting compound of formula I, according to claim 5, is crosslinked by reaction with an oligo-functional compound containing groups that are co-reactive with reactive groups present in the $-(A)_p$ - moiety, or the components a) and b) according to claim 1 are copolymerised, at least some of the copolymerisable and already copolymerised vinyl monomers are so modified in a step subsequent to the polymerisation that the modified copolymerised vinyl monomers can be crosslinked, and then crosslinking is carried out.

- 51 -

21. A process for the preparation of a copolymer of formula I according to claim 5, wherein a macromer of formula C, as defined in claim 1, is reacted with p mol equivalents of a vinyl monomer.